

Heteroatomsubstituierte Cyclobutenylium-Kationen und Cyclobutendiylum-Dikationen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Rainer Schmiedel
aus Zwickau

Marburg/Lahn 1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Heteroatomsubstituierte
Cyclobutenylium-Kationen
und
Cyclobutendiylium-Dikationen**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

**Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

vorgelegt von

Rainer Schmiedel

aus Zwickau

Marburg/Lahn 1977



Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 13.7.1977

Tag der mündlichen Prüfung: 13.7.1977

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Seitz

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Hartke

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1973 bis März 1977 am Chemischen Institut der Tier-ärztlichen Hochschule Hannover unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. G. Seitz

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie die zahlreichen Diskussionen über Fragen, die sie aufwarf, danke ich Herrn Professor Seitz sehr herzlich.

Ebenfalls danke ich den Direktoren des Instituts für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn, Herrn Professor Dr. Dr. h. c. H. Böhme und Herrn Professor Dr. K. Hartke, für die Förderung dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für Sachbeihilfen, den Chemischen Werken HÜls für Chemikalienspenden.

Abkürzungsverzeichnis

1. Abkürzungsverzeichnis	1
2. Abkürzungsverzeichnis	2
3. Abkürzungsverzeichnis	3
4. Abkürzungsverzeichnis	4
5. Abkürzungsverzeichnis	5
6. Abkürzungsverzeichnis	6
7. Abkürzungsverzeichnis	7
8. Abkürzungsverzeichnis	8
9. Abkürzungsverzeichnis	9
10. Abkürzungsverzeichnis	10
11. Abkürzungsverzeichnis	11
12. Abkürzungsverzeichnis	12
13. Abkürzungsverzeichnis	13
14. Abkürzungsverzeichnis	14
15. Abkürzungsverzeichnis	15
16. Abkürzungsverzeichnis	16
17. Abkürzungsverzeichnis	17
18. Abkürzungsverzeichnis	18
19. Abkürzungsverzeichnis	19
20. Abkürzungsverzeichnis	20
21. Abkürzungsverzeichnis	21
22. Abkürzungsverzeichnis	22
23. Abkürzungsverzeichnis	23
24. Abkürzungsverzeichnis	24
25. Abkürzungsverzeichnis	25
26. Abkürzungsverzeichnis	26
27. Abkürzungsverzeichnis	27
28. Abkürzungsverzeichnis	28
29. Abkürzungsverzeichnis	29
30. Abkürzungsverzeichnis	30
31. Abkürzungsverzeichnis	31
32. Abkürzungsverzeichnis	32
33. Abkürzungsverzeichnis	33
34. Abkürzungsverzeichnis	34
35. Abkürzungsverzeichnis	35
36. Abkürzungsverzeichnis	36
37. Abkürzungsverzeichnis	37
38. Abkürzungsverzeichnis	38
39. Abkürzungsverzeichnis	39
40. Abkürzungsverzeichnis	40
41. Abkürzungsverzeichnis	41
42. Abkürzungsverzeichnis	42
43. Abkürzungsverzeichnis	43
44. Abkürzungsverzeichnis	44
45. Abkürzungsverzeichnis	45
46. Abkürzungsverzeichnis	46
47. Abkürzungsverzeichnis	47
48. Abkürzungsverzeichnis	48
49. Abkürzungsverzeichnis	49
50. Abkürzungsverzeichnis	50
51. Abkürzungsverzeichnis	51
52. Abkürzungsverzeichnis	52
53. Abkürzungsverzeichnis	53
54. Abkürzungsverzeichnis	54
55. Abkürzungsverzeichnis	55
56. Abkürzungsverzeichnis	56
57. Abkürzungsverzeichnis	57
58. Abkürzungsverzeichnis	58
59. Abkürzungsverzeichnis	59
60. Abkürzungsverzeichnis	60
61. Abkürzungsverzeichnis	61
62. Abkürzungsverzeichnis	62
63. Abkürzungsverzeichnis	63
64. Abkürzungsverzeichnis	64
65. Abkürzungsverzeichnis	65
66. Abkürzungsverzeichnis	66
67. Abkürzungsverzeichnis	67
68. Abkürzungsverzeichnis	68
69. Abkürzungsverzeichnis	69
70. Abkürzungsverzeichnis	70
71. Abkürzungsverzeichnis	71
72. Abkürzungsverzeichnis	72
73. Abkürzungsverzeichnis	73
74. Abkürzungsverzeichnis	74
75. Abkürzungsverzeichnis	75
76. Abkürzungsverzeichnis	76
77. Abkürzungsverzeichnis	77
78. Abkürzungsverzeichnis	78
79. Abkürzungsverzeichnis	79
80. Abkürzungsverzeichnis	80
81. Abkürzungsverzeichnis	81
82. Abkürzungsverzeichnis	82
83. Abkürzungsverzeichnis	83
84. Abkürzungsverzeichnis	84
85. Abkürzungsverzeichnis	85
86. Abkürzungsverzeichnis	86
87. Abkürzungsverzeichnis	87
88. Abkürzungsverzeichnis	88
89. Abkürzungsverzeichnis	89
90. Abkürzungsverzeichnis	90
91. Abkürzungsverzeichnis	91
92. Abkürzungsverzeichnis	92
93. Abkürzungsverzeichnis	93
94. Abkürzungsverzeichnis	94
95. Abkürzungsverzeichnis	95
96. Abkürzungsverzeichnis	96
97. Abkürzungsverzeichnis	97
98. Abkürzungsverzeichnis	98
99. Abkürzungsverzeichnis	99
100. Abkürzungsverzeichnis	100

Meinen Eltern und meiner Frau gewidmet

Inhaltsverzeichnis

A.	<u>Theoretischer Teil</u>	Seite
1.	Einleitung	1
2.	Reaktionen von QS-derivaten mit Elektrophilen	7
2.1.	Chlorierung und Alkylierung von QS-1,2- und -1,3-bis(dimethylamid)	10
2.2.	Spektroskopische Beschreibung heteroatomsubstituierter Cyclobutenylium-kationen	12
3.	Reaktionen aktivierter QS-bisamide mit Nucleophilen	15
3.1	Aminolyse	15
3.2.	Spektroskopische Daten des Aminolyseprodukts	18
3.3.	Diskussion der ^1H -NMR-Spektren der heteroatomsubstituierten Cyclobutenylium-kationen	23
3.4.	Umsetzung heteroatomsubstituierter Cyclobutenylium-kationen mit Anilin	27
3.5.	Umsetzung mit CH-aziden Verbindungen	28
3.6.	Hydrolyse und Sulfhydrolyse des chlorierten QS-1,2-bis(dimethylamids)	33
3.7.	Hydrolyse und Sulfhydrolyse des chlorierten QS-1,3-bis(dimethylamids)	34
4.	Aminolyseversuch von 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)	37
5.	Synthese von QS-mono- und -bis(sulfonylamidinen)	37
5.1.	Spektroskopische Eigenschaften der QS-tosylamidine	40
5.2.	Chemische Eigenschaften der QS-bis(sulfonylamidine)	49
5.2.1.	Saure und alkalische Hydrolyse	50
5.2.2.	Sulfhydrolyse	51
5.2.3.	Aminolyse	52

5.3.	Kreuzungsexperiment	54
6.	Alkylierungsversuche von Monothio-qs-bisamiden	57
7.	Alkylierung von Dithio-qs-bisamiden	59
7.1.	Alkylierung von 1,3-Dithio-qs-bis(dimethylamid)	60
7.2.	Alkylierung von 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)	62
7.3.	Spektroskopische Eigenschaften des nach 7.2. hergestellten Cyclobutenylium-kations sowie des Cyclobutendiylum-dikations	63
7.4.	Chemische Eigenschaften des Cyclobutenylium-kations	73
7.5.	Chemische Eigenschaften des Cyclobutendiylum-dikations	74
7.5.1.	Hydrolyse	74
7.5.2.	Sulphydrolyse	79
7.5.3.	Umsetzung mit Methylmercaptan	80
8.	Umsetzungen von 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid) mit Methylmercaptan	83
8.1.	Kreuzungsexperimente	83
8.2.	Die Rolle des Methylmercaptans als Katalysator der Umlagerung	87
8.3.	Alkylierungen des Methylthiolyseproduktes von 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)	89
8.4.	Spektroskopische Beschreibung der Alkylierungsprodukte	90
8.5.	Umsetzung des peralkylierten Produktes von 8.3. mit Nucleophilen	95
8.5.1.	Aminolyse	95
8.5.2.	Sulphydrolyse	97
	Zusammenfassung	104

B.	<u>Experimenteller Teil</u>	Seite
	Allgemeine Bemerkungen	111
Vers. 1:	1,4-Bis(dimethylamino)-3-methoxy-2-oxo-3-cyclobutenylium-hexachloroantimonat (<u>28</u>)	113
Vers. 1b:	1,4-Bis(t-butylamino)-3-methoxy-2-oxo-3-cyclobutenylium-fluorosulfat (<u>28b</u>)	114
Vers. 2:	4-Chloro-1,3-bis(dimethylamino)-2-oxo-3-cyclobutenylium-hexachloroantimonat (<u>30</u>)	115
Vers. 3:	1,3-Bis(dimethylamino)-4-methoxy-2-oxo-3-cyclobutenylium-hexachloroantimonat (<u>31</u>)	116
Vers. 4:	1,3,4-Tris(4-morpholino)-2-oxo-3-cyclobutenylium-perchlorat (<u>32a</u>)	117
Vers. 5:	1,3,4-Tris(dimethylamino)-2-oxo-3-cyclobutenylium-hexachloroantimonat (<u>33</u>)	118
Vers. 6:	3-Dimethylamino-2-phenylamino-4-phenylimino-2-cyclobutenon (<u>36</u>)	119
Vers. 7:	Triäthylammonium-2-dicyanomethyliden-3-dimethylamino-1-oxo-3-cyclobuten-4-dicyanomethylid (<u>39</u>)	121
Vers. 8:	1,3-Bis(2'-dimethylamino-2'-methyläthenyl)-4-dimethylamino-2-oxo-3-cyclobutenylium-perchlorat (<u>43</u>)	122
Vers. 9:	Triäthylammonium-3-dimethylamino-1-oxo-2-thioxo-3-cyclobuten-4-thiolat (<u>46</u>)	123
Vers. 10:	3,4-Bis(dimethylamino)-2-thioxo-3-cyclobutenon (<u>47</u>)	124
Vers. 11:	3-Äthoxy-4-dimethylamino-2-thioxo-3-cyclobutenon (<u>49</u>)	125
Vers. 12:	3,4-Bis(dimethylamino)-2-thioxo-3-cyclobutenon (<u>47</u>)	126
Vers. 13:	1,3-Bis(dimethylamino)-2-oxo-3-cyclobutenylium-4-olat (<u>29</u>)	127

<u>Experimenteller Teil</u>	Seite
Vers. 14: 1,3-Diamino-2-oxo-3-cyclobutenylium-4-thiolate <u>50 a-c</u>	128
Vers. 15: Umlagerung von <u>47</u> in <u>50 a</u>	130
Vers. 16: Darstellung von QS-mono(tosylamidinen) <u>54a,b</u>	131
Vers. 17: Darstellung von QS-1,2-bis(tosylamidinen) <u>56 a-d</u>	132
Vers. 18: Darstellung von <u>56a</u> aus <u>17a</u> bzw. <u>54a</u>	135
Vers. 19: Darstellung von QS-mono(tosylamidinen) <u>55a,b</u>	135
Vers. 20: Darstellung von QS-1,3-bis(tosylamidinen) <u>57a, 57b</u>	137
Vers. 21: Darstellung von <u>57a</u> aus <u>18a</u> bzw. <u>55a</u>	138
Vers. 22: 2-Dimethylamino-3-p-toluolsulfonylamino-4-p-toluolsulfonylimino-2-cyclobutenon (<u>59</u>)	139
Vers. 23: 1-Dimethylamino-2-oxo-3,4-bis(p-toluolsulfonylamino-3-cyclobutenylium-perchlorat (<u>60</u>)	140
Vers. 24: Dikalium-3,4-bis(p-toluolsulfonylimino)-cyclobuten-1,2-diolat (<u>61</u>)	140
Vers. 25: Hydrolyse von <u>57a</u> zu <u>55a</u>	141
Vers. 26: 1,3-Bis(dimethylamino)-2-oxo-4-p-toluolsulfonylamino-3-cyclobutenylium-perchlorat (<u>63</u>)	142
Vers. 26: Sulphydrolyse von <u>56a</u>	143
Vers. 27: Sulphydrolyse von <u>57a</u>	143
Vers. 29: Darstellung von QS-1,3-bis(tosylamidinen) <u>65</u> aus <u>57a</u> ; <u>65a</u> , <u>65b</u> , <u>65c</u>	144
Vers. 30: Darstellung von <u>65a</u> und <u>65b</u> aus <u>56a</u>	146
Vers. 31: 1-Dimethylamino-2-p-toluolsulfonylamino-1,2-dehydro-cyclobuta [b] chinoxalin (<u>66</u>)	146
Vers. 32: 1-Dimethylamino-2-p-toluolsulfonylamino-1,2-dehydro-cyclobuta [b] chinoxalinium-trifluoroacetat (<u>67</u>)	147

<u>Experimenteller Teil</u>	Seite
Vers. 33: 2,3-Bis(dimethylamino)-4-benzosulfonyl- imino-2-cyclobutenon (<u>54c</u>)	148
Vers.34a: Darstellung von QS-1,2-bis(sulfonylamidi- nen) <u>56d</u> und <u>56e</u>	149
Vers.34b: Umlagerung von <u>56d</u> zu <u>68</u> und <u>56e</u> zu <u>69</u>	150
Vers. 35: Kreuzungsexperiment zu Vers. 34b	152
Vers. 36: 1,4-Bis(dimethylamino)-3-methylthio-2-oxo- 3-cyclobutenylium-fluorosulfat (<u>71</u>)	153
Vers. 37: 1,3-Bis(dimethylamino)-4-methylthio-2- oxo-3-cyclobutenylium-fluorosulfat (<u>72</u>)	154
Vers. 38: 1,3-Bis(dimethylamino)-4-methylthio-2-thi- oxo-3-cyclobutenylium-fluorosulfat (<u>74</u>)	154
Vers. 39: 1,4-Bis(dimethylamino)-3-methylthio-2-thi- oxo-3-cyclobutenylium-fluorosulfat (<u>76</u>)	155
Vers. 40: 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4-bis(methylthio)- 3-cyclobutendiylum-bis-fluorosulfat (<u>77</u>)	156
Vers. 41: 4-Dimethylamino-3-methylthio-2-thioxo- 3-cyclobutenon (<u>82</u>)	157
Vers. 42: 4-Dicyanomethyliden-3-dimethylamino-2- methylthio-2-cyclobutenthion (<u>83</u>)	158
Vers.43a: 1-Dimethylamino-3,4-bis(methylthio)-2-oxo- 3-cyclobutenylium-perchlorat (<u>84</u>)	159
Vers.43b: <u>84</u> als Hexachloroantimonat	159
Vers. 44: 3,4-Bis(methylthio)-cyclobutendion (<u>85</u>)	160
Vers.45a: <u>85</u> aus QS-dichlorid	161
Vers.45b: 3,4-Bis(phenylthio)-cyclobutendion (<u>85b</u>)	161
Vers. 46: 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4,4-tris(methyl- thio)-2-cyclobutenylium-perchlorat (<u>91</u>)	162
Vers. 47: 2,3,4-Tris(dimethylamino)-1,1,4-tris(me- thylthio)-3-buten-2-ylum-perchlorat (<u>92b</u>)	163

<u>Experimenteller Teil</u>	Seite
Vers. 48: Umlagerung von 1,2-Dithio-qs-bis(di-methylamid)(<u>52</u>) in 1,3-Dithio-qs-bis(di-methylamid)(<u>51</u>)	164
Vers.49a: 4-n-Butoxy-3-(4-morpholino)-3-cyclobuten-dion (<u>48b</u>)	164
Vers.49b: 3-Dimethylamino-4-(4-morpholino)-3-cyclo-butendion (<u>17e</u>)	165
Vers.49c: 3-Dimethylamino-4-(4-morpholino)-3-cyclo-buten-1,2-dithion (<u>52e</u>)	166
Vers.49d: 1-Dimethylamino-3-(4-morpholino)-2-thioxo-3-cyclobutenylium-4-thiolat (<u>51e</u>)	167
Vers. 50: Umlagerung von 1,2-Dithio-qs-bis(piperidid) (<u>52b</u>) und 1,2-Dithio-qs-bis(pyrrolidid) (<u>52f</u>) zu den 1,3-Analogen <u>51b</u> , <u>51f</u> und dem Kreuzungsprodukt <u>51g</u>	168
Vers.51a: 3-Piperidino-4-pyrrolidino-3-cyclobuten-dion (<u>17g</u>)	169
Vers.51b: 3-Piperidino-4-pyrrolidino-3-cyclobuten-1,2-dithion (<u>52g</u>)	170
Vers.51c: 1-Piperidino-3-pyrrolidino-2-thioxo-3-cyclobutenylium-4-thiolat (<u>51g</u>)	171
Vers. 52: Umsetzung von 1,3-Dithio-qs-bis(piperidid) (<u>51b</u>) und 1,3-Dithio-qs-bis(pyrrolidid) (<u>51f</u>) mit Methylmercaptan analog Vers. 49d	171
Vers. 53: Dimethylammonium-3-dimethylamino-2,2-bis(methylthio)-1-thioxo-3-cyclobuten-4-thiolat (<u>93</u>)	172
Vers. 54: Umsetzung von <u>93</u> durch Stehenlassen in Chloroform zu <u>52</u>	173
Vers. 55: 3-Dimethylamino-2,2,4-tris(methylthio)-1-thioxo-3-cyclobuten (<u>94</u>)	174

<u>Experimenteller Teil</u>	Seite
Vers. 56: 1-Dimethylamino-2,2,3,4-tetrakis(methylthio-3-cyclobutenylium-iodid (<u>95</u>)	175
Vers. 57: 1-Dimethylamino-2,2,3,4-tetrakis(methylthio-3-cyclobutenylium-perchlorat (<u>95d</u>)	176
Vers. 58: 1,3-Bis(dimethylamino)-2,2,4-tris(methylthio-3-cyclobutenylium-perchlorat (<u>98</u>)	176
Vers. 59: 2,2,3,4-Tetrakis(methylthio)-1-thioxo-3-cyclobuten (<u>99</u>)	177
Vers. 60: Umsetzung von <u>99</u> mit Trimethylsilyldimethylamin zu <u>94</u>	178
Vers. 61: 5,10-Dithia-1,2,3,3,7,8,9,9-octakis(methylthio)-dispiro 3.1.3.1. -deca-1,8-dien (<u>104a</u>) oder <u>104b</u>	178
Literaturverzeichnis	180
Lebenslauf	185

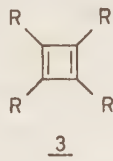
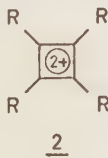
THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung

Nach der Hückel-Regel bezeichnet man monocyclische, konjugierte π -Systeme mit $(4n + 2)$ π -Elektronen, die sich durch eine besonders stabile π -Elektronenkonfiguration auszeichnen, als "aromatisch". Im Gegensatz dazu stehen Verbindungen mit $4n$ π -Elektronen, die durch ihren hohen Energieinhalt destabilisiert sind und "antiaromatisch" genannt werden.

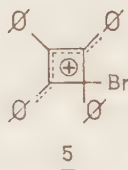
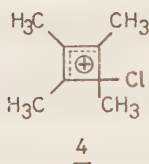
Die Gültigkeit der Hückel-Regel für 6 π -Aromaten ist vielfach belegt, so daß es für eine Vielzahl von Chemikern reizvoll erschien, zu zeigen, daß die Hückel-Regel auch für 2 π -Systeme, beispielsweise für das Cyclopropenylum-kation 1 oder das Cyclobutendylium-dikation 2 zutreffend ist, für letzteres zudem als "aromatisches Pendant" zum antiaromatischen Cyclobutadien 3¹⁾.

Als ersten Vertreter der 2 π -Aromaten isolierte BRESLOW 1957 das Triphenylcyclopropenylum-kation 1 ($R = \phi$)²⁾ und führte damit den Beweis der Gültigkeit der Hückel-Regel für den Fall $n = 0$. Zehn Jahre später gelang ihm auch die Synthese des unsubstituierten Grundkörpers 1 ($R = H$), nachdem zwischenzeitlich eine große Anzahl alkylsubstituierter Cyclopropenylum-kationen dargestellt worden waren³⁾.

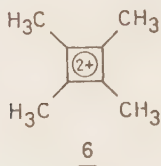


Als weitaus schwieriger erwiesen sich Syntheseveruche von Cyclobutendiylum-dikationen, insbesondere des unsubstituierten Dikations 2 ($R = H$), das bisher nicht dargestellt bzw. nachgewiesen werden konnte.

Zur Synthese substituierter Vertreter von 2 sind seit 1960 eine Reihe erfolglos verlaufener Arbeiten erschienen^{4,5)}. Ergebnisse von Versuchen zur Herstellung derartiger Cyclobutendiylum-dikationen waren unter anderem die Monokationen 4 und 5:



Olah und seinen Mitarbeitern gelang es jedoch 1969 und 1970 die beiden Dikationen 6 und 7 bei tiefen Temperaturen (-78°C) in den stark- bzw. supersauren Systemen $\text{SbF}_5\text{-SO}_2$ bzw. $\text{SbF}_5\text{-FSO}_3\text{H}$ herzustellen und mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachzuweisen^{6,7)}.



Beide Verbindungen erwiesen sich aber als nicht isolierbar, obschon die positiven Ladungen in 7 weitestgehend über die Phenylringe delokalisiert sind, wie ^{13}C -NMR-Daten zeigten.

Carbeniumionen lassen sich bekanntlich besonders gut durch Heteroatome wie Sauerstoff oder Stickstoff (in Sonderfällen auch durch Schwefel) stabilisieren, die auf Grund ihrer freien Elektronenpaare eine π -konjugative Elektronendonatorfähigkeit besitzen.

In der Reihe der Cyclopropenylum-kationen wurde dieses Konzept mit viel Erfolg praktiziert. Markanterweise zeigt die Reihenfolge der Herstellung von heteroatomsubstituierten Cyclopropenylum-kationen 8 die unterschiedliche Stabilität bzw. Reaktivität dieser Verbindungen ^{8a-c}):



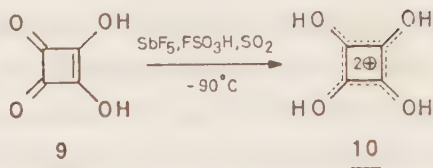
D = Donatorgruppe

- | | | |
|----|---------------------------|------|
| a: | $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 1971 |
| b: | $\text{S}-\text{CH}_3$ | 1973 |
| c: | $\text{O}-\text{CH}_3$ | 1974 |

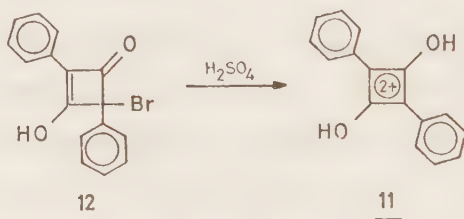
Während 8b und 8c von Wasser momentan hydrolysiert werden, läßt sich 8a sogar aus Wasser umkristallisieren.

Die Reihe der heteroatomsubstituierten Cyclobutendyliumdikationen wurde wiederum von Olah et al. eröffnet, die 1967 das erstmals von Cohen, Lacher und Park hergestellte 1.2-Dihydroxy-cyclobutendion (9)⁹⁾, von den Autoren auch Quadratsäure (QS) genannt¹⁰⁾, in supersaurer Lösung bei -90°C ^1H -NMR-spektroskopisch als zweifach protonierte QS 10 mit weitgehender Delokalisierung der positiven Ladungen über die

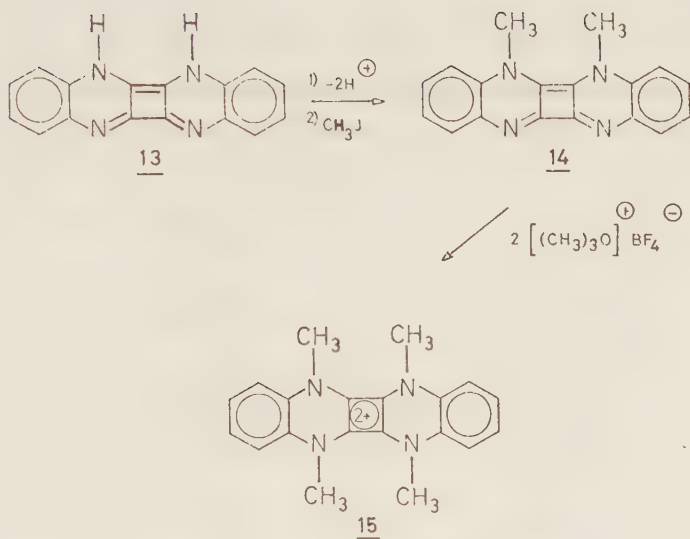
Heteroatome identifizierten¹¹⁾.



10 erwies sich aber genau wie 6 und 7 als nicht isolierbar; die Hydroxygruppen waren also für eine genügende Stabilisierung nicht ausreichend. Ein gemischtes Aryl- und heteroatomsubstituiertes Cyclobutendiylum-dikation 11 konnten Farnum und Webster¹²⁾ 1963 spektroskopisch identifizieren als Reaktionsprodukt von 12 mit konzentrierter Schwefelsäure, ohne jedoch 11 isolieren zu können.

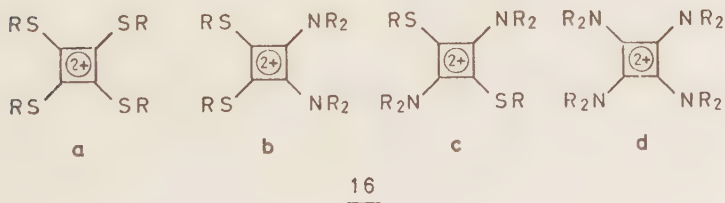


Erst Hünig und Pütter ist es 1972 und 1973 gelungen, ein zweifach anelliertes Dikation mit vier Stickstoffatomen als Donatoren zu synthetisieren^{13,14)}. Sie konnten erstmals ein QS-diamidin 13 darstellen, das sich nach Überführung in das bismethylierte Amidin 14 zum Dikation 15 alkylieren ließ.



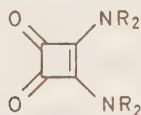
Kürzlich veröffentlichte Olah eine Reihe weiterer nicht isolierbarer Cyclobutendiylum-dikationen, die ^{13}C -NMR-spektroskopisch vermessen wurden¹⁵⁾.

Meine Aufgabe sollte es nun sein, bisher unbekannte, nicht anellierte, heteroatomsubstituierte Cyclobutendiylum-dikationen vom Typ 16 herzustellen und, wenn es ihre Stabilität erlauben würde, zu isolieren.

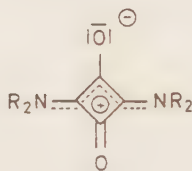


Dazu mußten zunächst genügend reaktive Vorstufen aus den

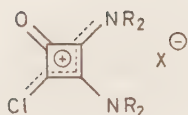
zur Verfügung stehenden QS-bisamiden 17 bzw. 18¹⁶⁾ hergestellt werden. Geeignet erschienen Verbindungen vom Typ 19 oder 20, die von H.MORCK erstmals hergestellt, z.T. aber nicht isoliert oder nur unzureichend charakterisiert werden konnten¹⁸⁾.



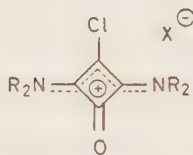
17



18



19

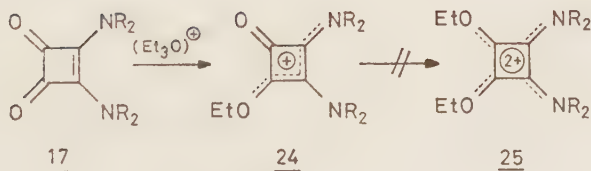
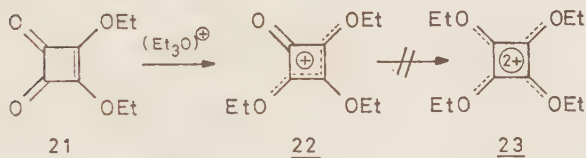


20

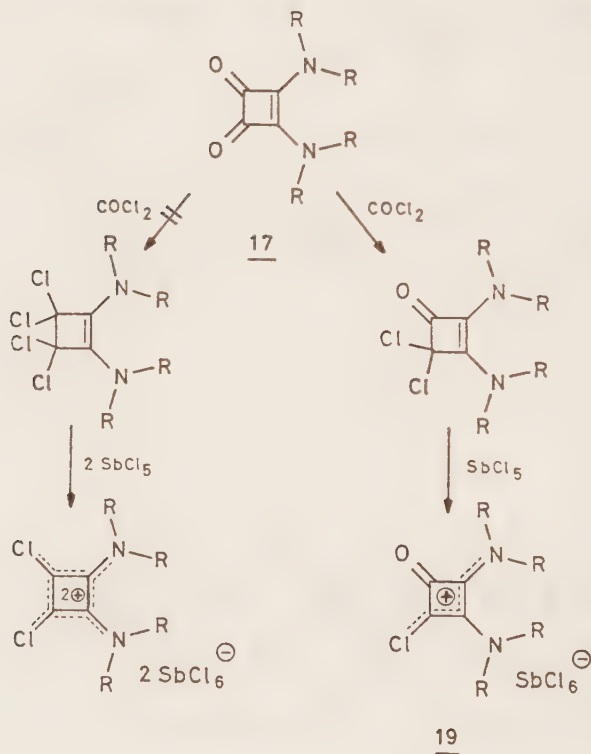
Es war deswegen sinnvoll, weitere Vertreter derart reaktiver Cyclobutenylium-kationen herzustellen, sie genauer zu charakterisieren und auf ihre Anwendbarkeit zur Synthese resonanzstabilisierter Cyclobutendylium-dikationen zu prüfen.

2. Reaktionen von Quadratsäurederivaten mit Elektrophilen

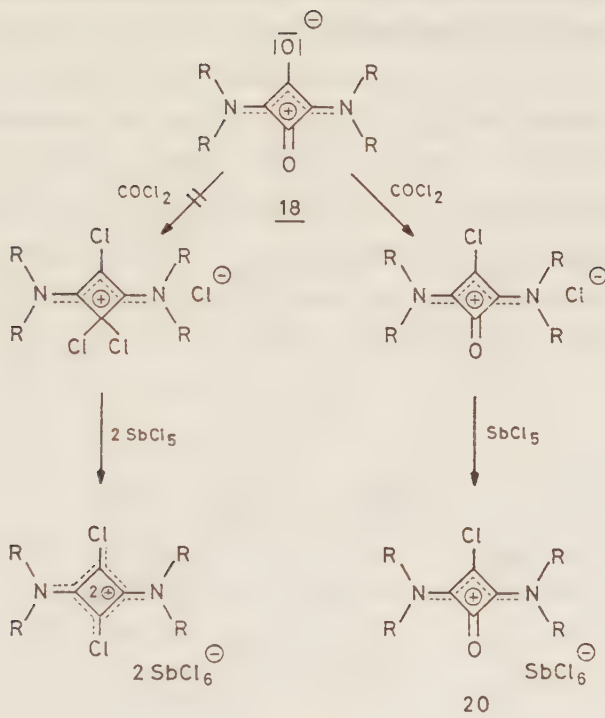
Versuche zur Synthese heteroatomsubstituierter Cyclobutendylium-dikationen durch Alkylierung von QS-diäthylester (QSE) (21) oder QS-1,2-bisamiden 17 führten bisher lediglich zu den Monokationen 22 bzw. 24¹⁷⁾:



Ebenso verlief die Chlorierung von QS-1,2- und QS-1,3-bis-amiden 17 bzw. 18 mit Phosgen oder Thionylchlorid lediglich zu den QS-iminium-hexachloroantimonaten 19 bzw. 20^{18,19}:



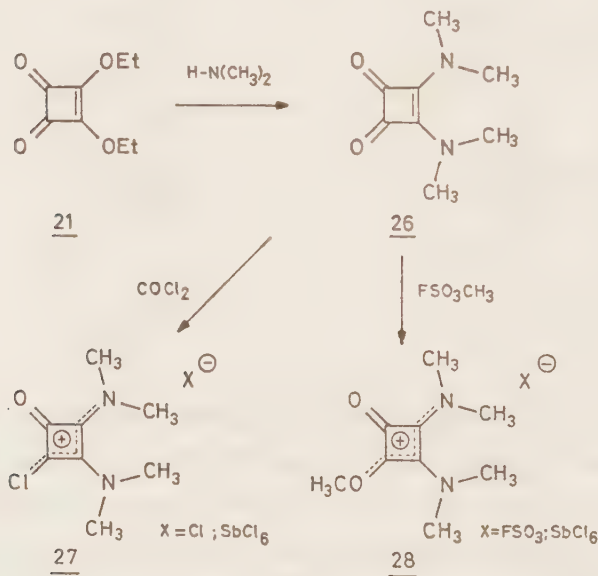
Die verbleibende Carbonylfunktion in 19, 20, 22 und 24 erwies sich gegenüber Elektrophilen als inert.



Als QS-amide fanden meist QS-bis(morpholide) oder -bis-(piperidide) Verwendung. Für meine Untersuchungen wurden Verbindungen gewählt, die leicht interpretierbare ^1H -NMR-Spektren liefern. Als besonders geeignet erschien das QS-1,2-bis(dimethylamid)(26) (= 17a: $\text{R} = \text{CH}_3$)²⁰⁾ sowie das kürzlich nach K.MANN zugänglich gewordene QS-1,3-bis(dimethylamid)(29) (= 18a: $\text{R} = \text{CH}_3$)²¹⁾, die beide in Deuteriochloroform nur ein Singulett bei 3.25 bzw. 3.33 ppm für alle Dimethylaminoprotonen aufweisen.

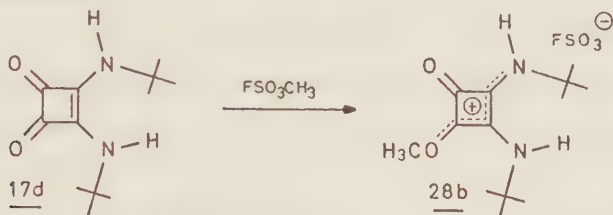
2.1. Chlorierung und Alkylierung von QS-1,2-bis(dimethylamid)
(26) und dem 1,3-Analogen 29

H.MORCK gelang es, 26 (= 17a) mit Phosgen zu chlorieren und mit Antimon(V)-chlorid in das isolierbare Hexachloro-antimonat 27 zu überführen. Die Alkylierung von 26 mit Fluor-schwefelsäuremethylester ("Magic Methyl")²²⁾ zu 28 wurde ohne Isolierung des Reaktionsproduktes ($X = \text{FSO}_3$) von H.MORCK nur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen²³⁾.

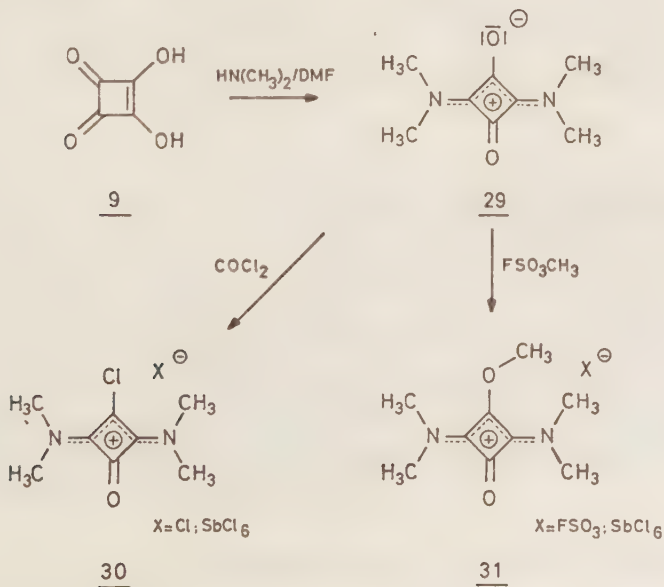


Das schlecht kristallisierende 28 ($\text{X} = \text{FSO}_3$) lässt sich, wie jetzt gefunden wurde, durch Zugabe von Antimon(V)-chlorid in das kristalline, nicht hygroskopische 28 ($\text{X} = \text{SbCl}_6$) überführen; seine $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den von H.MORCK für 28 ($\text{X} = \text{FSO}_3$) angegebenen überein (Versuch 1a).

Ebenso lassen sich sekundäre QS-1,2-bisamide wie das QS-bis(t-butylamid) (17d)²⁴⁾ glatt mit "Magic Methyl" alkylieren. 28b ist als kristallines Fluorosulfat gut isolierbar (Versuch 1b).



Die Chlorierung des QS-1,3-bis(dimethylamids) (29) (= 18a) sowie die Alkylierung mit "Magic Methyl" verlaufen ebenso glatt zu den gewünschten Kationen 30 und 31, wenn man die Temperatur erhöht und die Reaktionszeit vergleichsweise zu den Umsetzungen mit dem 1,2-Analogon 26 etwas verlängert (Versuche 2 und 3).



2.2. Spektroskopische Beschreibung der heteroatomsubstituierten Cyclobutenylium-kationen 27, 28, 30 und 31

2.2.1. Infrarotspektren

Die Monokationen 27, 28 sowie 30 und 31 zeigen im IR-Spektrum im Bereich von $1850\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ drei charakteristische Absorptionen, von denen diejenige um 1800 cm^{-1} der Vierring $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die beiden anderen Banden, die zwischen 1750 und 1680 cm^{-1} bzw. um $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ liegen, könnten konjugierte $\text{C}=\text{N}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Schwingungen darstellen. Bei den O-alkylierten Verbindungen 28 und 31 kommt noch eine vierte Bande bei etwa 1510 cm^{-1} hinzu, die den chlorierten Verbindungen fehlt (Abb. 1 und 2).

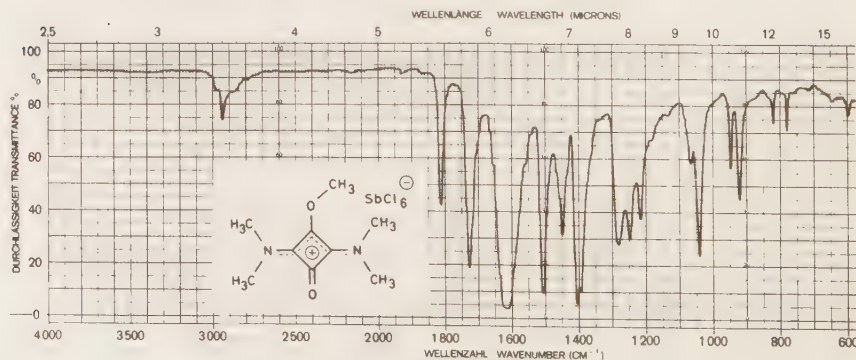
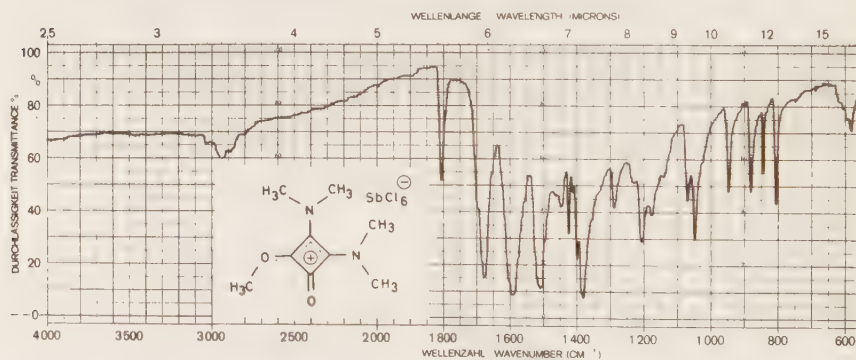
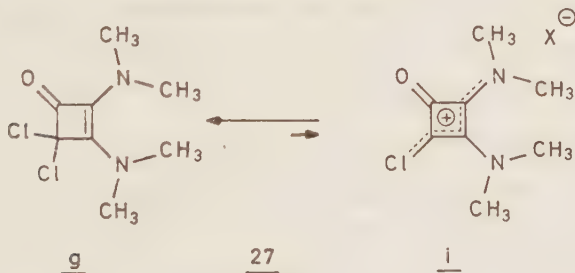


Abb. 1 und 2: IR-Spektren (KBr) von 28 und 31

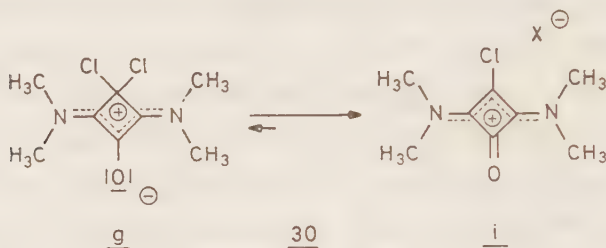
2.2.2. ^1H -NMR-Spektren

H.MORCK konnte durch ^1H -NMR-Messungen zeigen, daß bei dem durch Chlorierung des QS-1,2-bis(dimethylamids) (26) entstehenden Primärprodukt 27 ($\text{X} = \text{Cl}$) ein denkbares Gleichgewicht zwischen nichtionischer 27g und ionisierter Form 27i ganz auf Seiten von 27g liegt. Dies wird erst durch Zugabe von Lewisäuren wie Antimon(V)-chlorid auf die Seite des Viniminiumchlorids^{25a)} 27i ($\text{X} = \text{SbCl}_6$) verschoben, ersichtlich aus den unterschiedlichen ^1H -NMR-Spektren. Das Spektrum von 27 ($\text{X} = \text{Cl}$) zeigte zwei Singulets gleicher Intensität bei 3.8 ppm und 3.5 ppm, während das von 27 ($\text{X} = \text{SbCl}_6$) drei Signale im Verhältnis 1:1:2 aufwies²³⁾, was die eingeschränkte Drehbarkeit der Dimethylaminogruppe der Viniminiumchloridfunktion belegt.



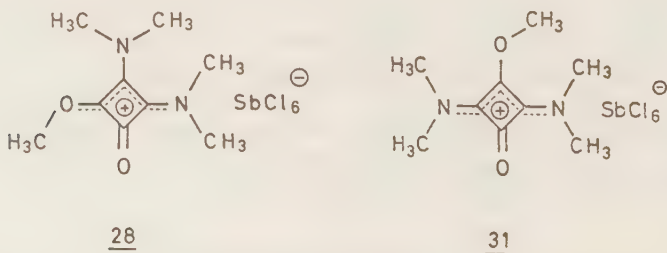
Ein analoges Gleichgewicht zwischen ionisierter und nicht-ionisierter Form liegt bei α -halogenierten Aminen überwiegend auf Seiten der Carbiminiumhalogenide. Lediglich α -fluorierte Amine kommen auf Grund der höheren C-F-Bindungsenergie als nichtionische Verbindungen vor²⁶⁾.

Anders als bei 27 liegt das Gleichgewicht bei dem chlorierten QS-1,3-bis(dimethylamid) 30 schon beim Chlorid auf Seiten des Salzes 30i:



Sowohl das Chlorid als auch das Hexachloroantimonat von 30 zeigen das gleiche $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Für beide Verbindungen wird nur ein Singulett bei 3.52 ppm registriert. Die IR-Spektren von 30 ($\text{X} = \text{Cl}$) und 30 ($\text{X} = \text{SbCl}_6$) sind nahezu identisch. Daß das Gleichgewicht auf Seiten von 30i liegt, wird plausibel, wenn man eine Resonanzstruktur von 30 betrachtet, bei der Ladungstrennung formuliert werden müßte (30g).

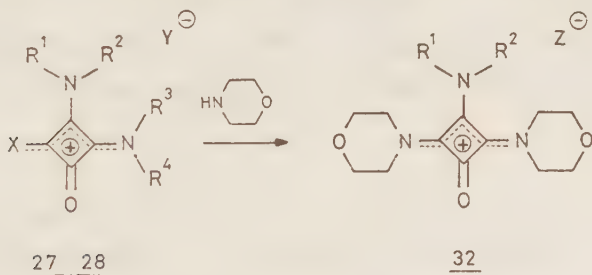
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 28 ist bereits bei H.MORCK beschrieben²³⁾. Das bisher unbekannte 1,3-Analogon 31 zeigt ein Singulett für die OCH_3 -Gruppe, sowie ein verbreitertes Signal für die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen, was eine Rotationsbehinderung der Dimethylaminogruppen andeutet.



3. Reaktionen aktivierter QS-bisamide mit Nucleophilen

3.1. Aminolyse von 27, 28 und 30

Durch Chlorierung oder Alkylierung einer Carbonylfunktion scheinen die QS-bisamide ausreichend aktiviert zur Einführung weiterer Aminfunktionen zu sein, mit dem Ziel, letztendlich zu QS-amidinen zu gelangen. Diese sollten am besten geeignet sein zur Synthese aminsubstituierter Cyclobutendiylum-dikationen vom Typ 16d (vgl. S. 5). Nach orientierenden Versuchen von H.MORCK¹⁸⁾ gelingt die Einführung einer dritten Aminogruppe in das QS-System gemäß folgendem Reaktionsschema:



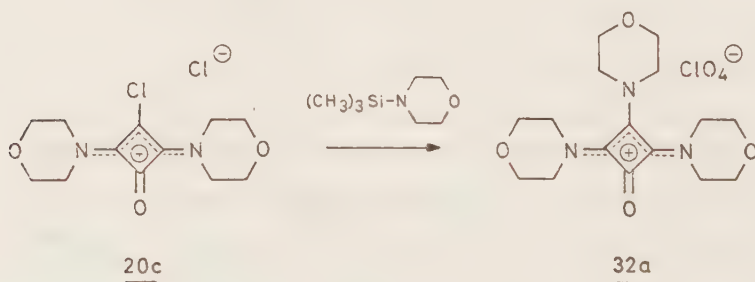
Tab. 1: Substituenten der Verbindungen 27, 28 und 32a und b

	X	Y	NR ¹ R ²	NR ³ R ⁴		Z	NR ¹ R ²
27	Cl	Cl			32a	ClO ₄	
28	H ₅ C ₂ O	BF ₄	-N(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂	32b	BF ₄	-N(CH ₃) ₂

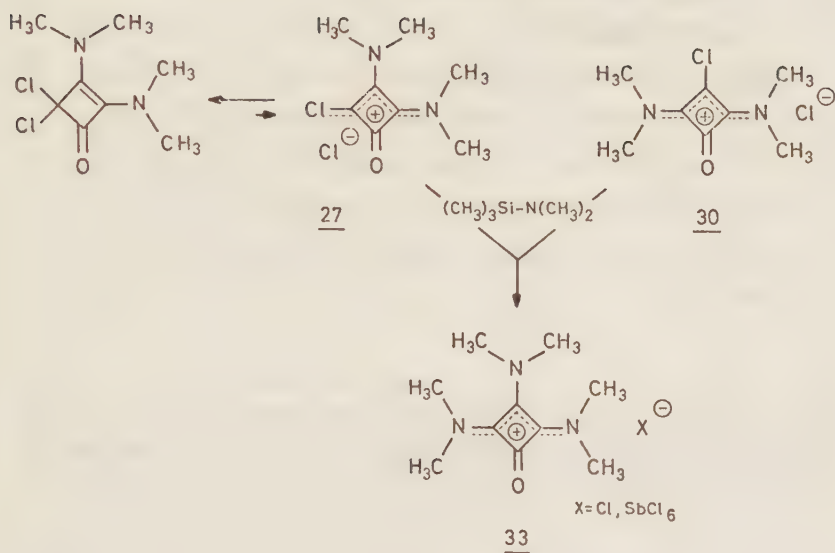
Dabei wurde in zwei Fällen die aktivierte Säureamidfunktion vollständig durch Morphin in eine Vinamidiniumfunktion übergeführt, während die Aminogruppe in 4-Position nicht angegriffen wurde (Tab. 1).

Die Umsetzungen verliefen in nur mäßigen Ausbeuten und waren schlecht reproduzierbar.

Eine entscheidende präparative Verbesserung der Synthese von Verbindungen des Typs 32 ist die Verwendung von Trimethylsilyl-aminen an Stelle von freien Aminen. Der Vorteil liegt vor allem in der vereinfachten Aufarbeitung, da als Nebenprodukt kein Aminhydrochlorid abzutrennen ist. Auf diese Weise läßt sich die Aminolyse auch mit den chlorierten QS-1,3-bisamidinen 20 durchführen. Das aus QS-1,3-bis(morpholid) nach H.MORCK zugängliche 20c²³⁾ liefert mit Trimethylsilyl-morpholin²⁸⁾ in etwas besserer Ausbeute (31%) das gelbliche, kristalline 32a, das sich mit dem von H.MORCK aus QS-1,2-bis(morpholid) hergestellten 32a als identisch erwies (Versuch 4).



In sehr viel besseren Ausbeuten (73 bzw. 57 %) als 32a konnten die chlorierten QS-bis(dimethylamide) 27 und 30 mit Trimethylsilyl-dimethylamin²⁸⁾ zu 32 umgesetzt werden (Versuche 5a und b).



Die Reaktion lässt sich ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgen und läuft nahezu momentan quantitativ ab. Das Chlorid von **33** ($\text{X} = \text{Cl}$) fällt als nicht kristallisierendes Öl an, das nach Zugabe von Antimon(V)-chlorid in Dichlormethan als nicht hygroskopisches Hexachloroantimonat in Form tiefbrauner, metallisch glänzender Kristalle ausfällt.

3.2. Spektroskopische Daten von 33

3.2.1. Infrarotspektrum

33 zeigt im IR-Spektrum zwischen 1800 und 1500 cm^{-1} drei für diesen Verbindungstyp charakteristische Absorptionen bei 1793 , 1670 und 1565 cm^{-1} . Die Bande bei 1793 cm^{-1} ist der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung, diejenigen bei 1670 und 1565 cm^{-1} dürfen dem gekoppelten Vinamid-/Vinamidiniumsystem zuzuordnen sein (Abb. 3).

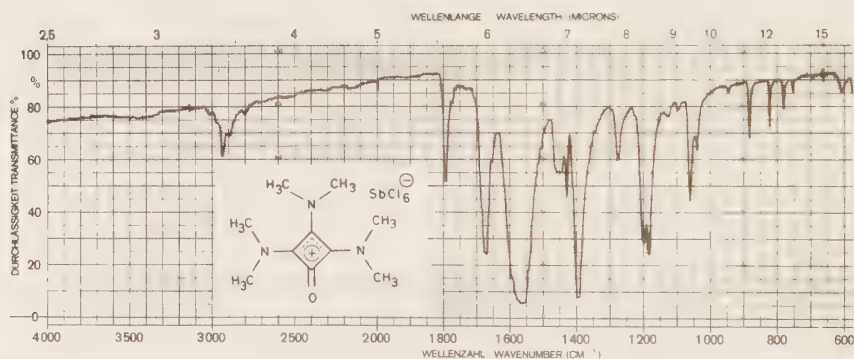


Abb. 3: IR-Spektrum (KBr) von 33

3.2.2. Kernresonanzspektren

Das ^1H -NMR-Spektrum von 33 (Abb. 4) weist zwei Singulets bei $\delta = 3.47$ und 3.21 ppm im Verhältnis 2:1 auf. Offenbar ist die Drehbarkeit der Dimethylaminogruppen im Gegensatz zu dem O-methylierten QS-1,3-bis(dimethylamid) 31 bei Raumtemperatur nicht behindert.

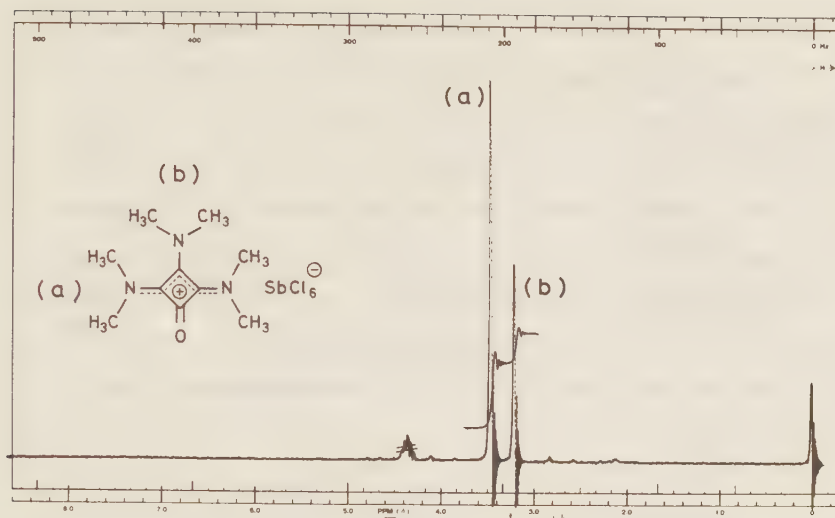


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum von **33** in CD_3NO_2

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **33** werden für die vier Ringkohlenstoffatome drei Signale registriert (Abb. 5).

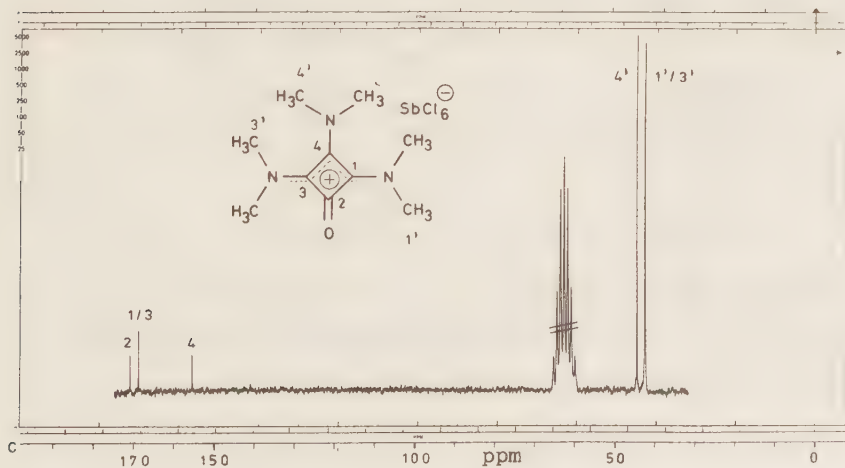


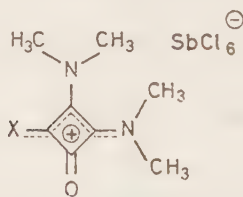
Abb. 5: ^{13}C -NMR-Spektrum (25 MHz) von **33** in CD_3NO_2

Die Integration sowie die Aufnahme eines "gated" entkoppelten Spektrums ermöglichen die Zuordnung des feldtiefsten Signals zum Carbonyl- ^{13}C -Atom. Das Signal bei $\delta = 169.3$ ppm ist den ^{13}C -Atomen 1 und 3 zuzuordnen, die durch die positive Ladung des Vinamidiniumsystems vergleichsweise zu ^{13}C -4 stärker entschirmt sind.

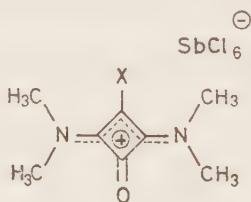
Die Dimethylaminokohlenstoffatome ^{13}C -1' und ^{13}C -3' zeigen gegenüber ^{13}C -4' ein verbreitertes Signal, was auf eine Rotationsbehinderung hindeutet, die im ^1H -NMR-Spektrum nicht sichtbar ist.

3.2.3. Elektronenspektren der Kationen 27, 28, 30, 31 und 33

In den Reihen 27, 28 und 31 sowie 30, 31 und 33 vertieft sich die Farbigkeit von den gelben Chlorderivaten 27 und 30 zu den dunkelbraunen, fast schwarzen und metallisch glänzenden Kristallen von 31



27, 28, 33



30, 31, 33

Trotz der tiefen Färbung von 31 läßt sich im Elektronenspektrum auch in verschiedenen Lösungsmitteln oberhalb 350 nm keine Absorptionsbande finden (Abb. 6 und 7).

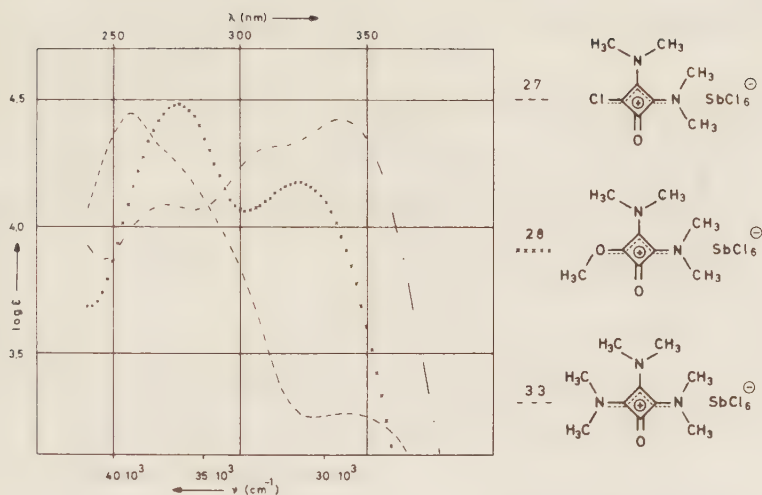


Abb. 6: Elektronenspektrum von 27, 28 und 33 in Acetonitril

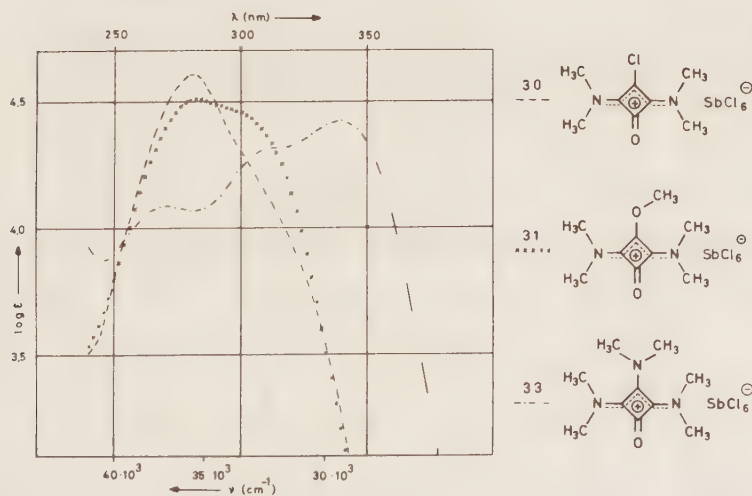


Abb. 7: Elektronenspektrum von 30, 31 und 33

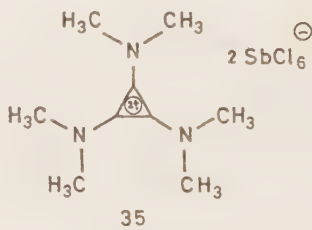
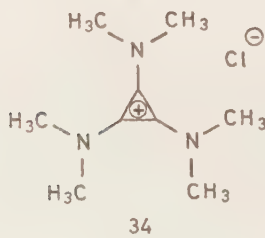
Tab. 2: Elektronenspektren von 27, 28, 30, 31, und 33 in Acetonitril

Verbdg.: $\lambda_{\max}(\log \epsilon) \text{ [nm]}$

27	258 (4.45), 272 (sh 4.29), 342 (3.26)
28	276 (4.48), 324 (4.17)
30	282 (4.60), 312 (sh 4.11)
31	282 (4.51), 300 (sh 4.46)
33	270 (4.08), 314 (4.32), 339 (4.42)

3.2.4. ESR-Spektrum von 33

Da sich mit dem Elektronenspektrum die tiefe Färbung von 33 nicht erklären ließ, wurde ein ESR-Spektrum aufgenommen, um die mögliche Anwesenheit eines Radikal-Dikations nachzuweisen. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie zur Synthese von 33 hatten R.WEISS und K.SCHLOTTER³⁵⁾ aus dem farblosen 34 das zugehörige Hexachloroantimonat 35 hergestellt, welches nahezu die gleiche Farbe wie 33 besitzt und ESR-spektroskopisch als Radikal-Dikation identifiziert wurde³⁶⁾.



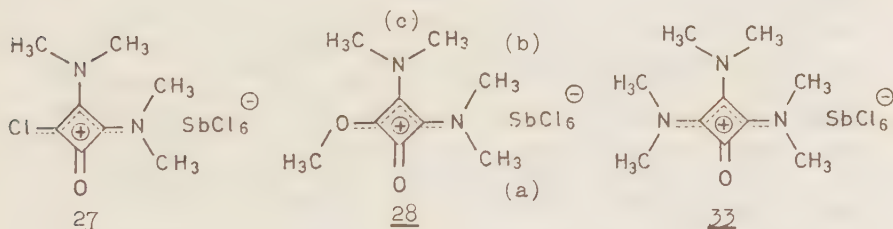
Im Gegensatz zu 33 weist 35 im Elektronenspektrum eine

Absorptionsbande bei 508 nm in Acetonitril auf. Die längstwellige Absorption für 34 liegt bei 235 nm (4.25), gemessen in Dichlormethan³⁵⁾.

33 zeigt im ESR-Spektrum ein Signal, daß aber im Gegensatz zu dem von 35 nur in Form einer breiten Absorption ohne Hyperfeinstruktur mit dem uns zur Verfügung stehenden Gerät aufgezeichnet werden konnte. Die Tatsache aber, daß die Analyse von 33 sehr gut mit der angegebenen nichtradikalischen Struktur übereinstimmt, deutet darauf hin, daß das mit dem sehr empfindlichen ESR-Spektrometer erhaltene Signal möglicherweise auf eine geringe Verunreinigung von 33 mit einer radikalischen Substanz zurückzuführen ist.

3.3. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren der Kationen 27, 28, 30, 31 und 33

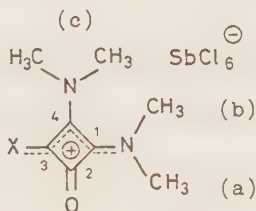
Beim Vergleich der ^1H -NMR-Daten von 27 und 28 mit 33 fällt eine Hochfeldverschiebung der Dimethylamino-protonen a/b und c auf (Tab. 3).



Tab. 3: Chemische Verschiebung der Protonen a, b und c in δ [ppm]:

Verbdg.:	a	b	(a + b)/2	c
27	3.93	3.78	3.86	3.55
28	3.78	3.57	3.68	3.38
33	3.47		3.47	3.21

Entsprechend der Zunahme der Donatorfähigkeit von X, also in der Reihenfolge $\text{Cl} < \text{OCH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$, werden die Methylprotonen a und b jeweils um 0.2 ppm zu höherem Feld verschoben registriert.

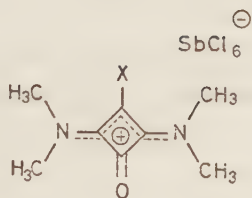


27, 28, 33

Dies wird plausibel, wenn man annimmt, daß die Dimethylaminogruppe in 1-Position umso mehr positive Ladung übernehmen muß, je kleiner der Donatoreffekt von X ist. Für die in 4-Position befindliche Dimethylaminogruppe in 27, 28 und 33 wird ebenfalls eine Hochfeldverschiebung um jeweils 0.18 ppm gefunden. Hierfür sind sicher sterische Effekte verantwortlich, da X in der oben angegebenen Reihenfolge sterisch anspruchsvoller wird. Demzufolge muß sich, wie Studien an Kalottenmodellen zeigen, die Dimethylaminfunktion in 4-Stellung aus der coplanaren Position herausdrehen. Ein ebenfalls denkbarer elektronischer Effekt ist für die Verschiebung wahrscheinlich nicht verantwortlich, kann aber nicht ganz ausgeschlossen werden.

Vergleicht man analog die ^1H -NMR-Daten von 30, 31 mit 33, so stellt man eine nur unwesentliche Hochfeldverschiebung der in 1,3-Position befindlichen Dimethylamino-protonen fest. Offensichtlich nimmt der Substituent X in 30, 31 oder 33 elektronisch kaum einen Einfluß auf die Resonanzstabilisierung

der positiven Ladung.

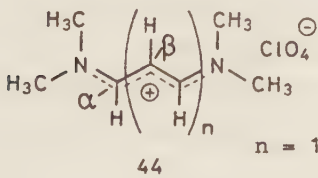


30, 31, 33

Tab. 4: Chemische Verschiebungen der Dimethylaminopronen von 30, 31 und 33 in CD_3NO_2 in δ [ppm]

Verbdg.	X	1,3-N(CH ₃) ₂
30	Cl	3.52
31	OCH ₃	3.47
33	N(CH ₃) ₂	3.47

Semiempirische Berechnungen nach dem CNDO/2 Verfahren^{25b)} sowie ^{13}C -Messungen^{25b)} von heteroatomsubstituierten Allylkationen wie 44 zeigen, daß das β -C-Atom eine hohe Elektronendichte vergleichsweise zu den α -C-Atomen besitzt und folgerichtig im ^{13}C -NMR-Spektrum eine starke Abschirmung dieses C-Atoms gefunden wird.



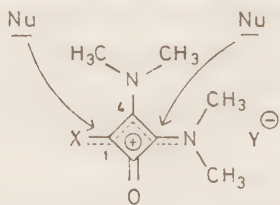
$$^{13}\text{C}-\alpha: \delta = 163.7 \text{ ppm}$$

$$^{13}\text{C}-\beta: \delta = 90.8 \text{ ppm}$$

Dementsprechend greifen Nucleophile an den α -C-Atomen, Elektrophile an den β -C-Atomen an^{25a)}.

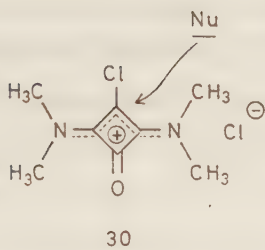
Ebenso müßte in den heteroatomsubstituierten Cyclobutenylium-kationen der Ringkohlenstoff 4 ein Zentrum höherer Elektronendichte sein, wie auch aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von 33 ersichtlich ist (Abb. 5, S. 19). Die Hochfeldverschiebung des Ring-C-Atoms 4 gegenüber den C-Atomen 1 und 3 ist mit 13.4 ppm jedoch deutlich geringer als bei dem Allylkation 44, die dort 72.9 ppm beträgt.

Bei den Kationen 27 ($\text{X} = \text{Cl}$) und 28 ($\text{X} = \text{OCH}_3$) läßt sich aber gut zeigen, daß Nucleophile in 1,3-Position angreifen. Ein Austausch der in 4-Position stehenden Dimethylamino-gruppe wird in keinem Fall beobachtet.



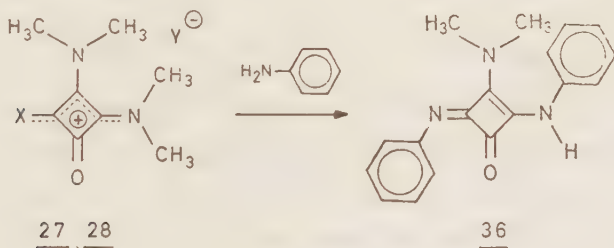
27 , 28

30 verhält sich gegenüber Nucleophilen anders als 27 und 28. Trotz der relativ hohen Elektronendichte am C-4 wird bei nucleophilen Reaktionen an 30 das Halogenatom in 4-Position verdrängt. Auf diese Weise bleibt das besonders gut resonanzstabilisierte Vinamidiniumsystem erhalten.



3.4. Umsetzung von 27 und 28 mit Anilin

Verwendet man zur Aminolyse von 27 und 28 Anilin, so läßt sich die aktivierte Vinamidfunktion in dem auf S. 26 beschriebenen Sinne in eine Vinamidinfunktion überführen. Man gelangt so zu dem QS-monovinamidin 36, das in hohen Ausbeuten anfällt (Versuch 6 a und b).



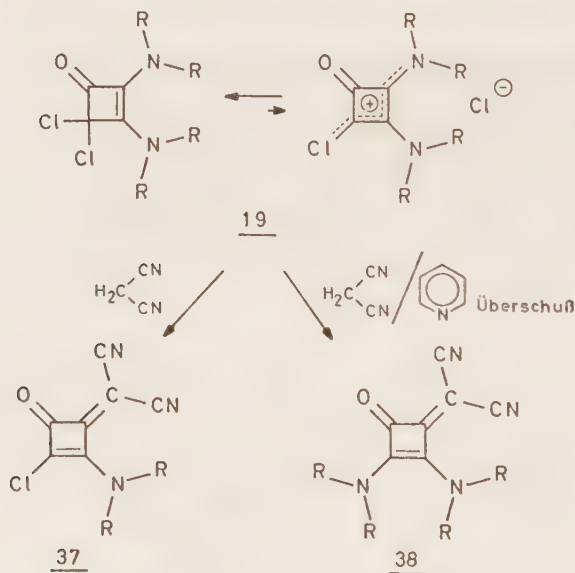
27: X = Cl

28: X = OCH₃

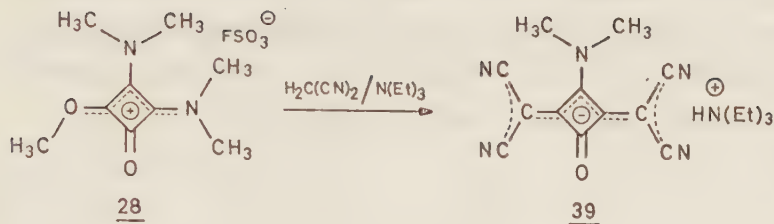
Die Einführung einer vierten Aminofunktion in das QS-System gelang auf diesen Wegen nicht. Ebenso gelang weder Chlorierung noch Alkylierung der letzten verbleibenden Carbonylfunktion in 33 und 36.

3.5. Umsetzung des einfach O-alkylierten QS-1,2-bis(di-methylamids) 28 mit CH-aziden Verbindungen

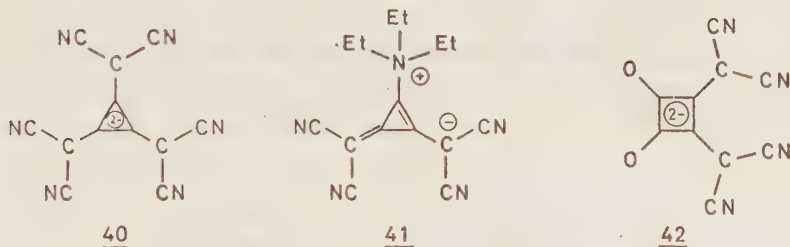
Die von H.MORCK hergestellten QS-iminiumchloride vom Typ 19 reagieren als elektrophile Reagenzien mit methylenaktiven Komponenten wie Malondinitril je nach den Reaktionsbedingungen zu den gelben, kristallinen Produkten 37 oder 38.



28 sollte ebenfalls als elektrophiles Reagenz mit Malondinitril reagieren. Doch tritt bei der Reaktion von 28 mit Malondinitril in Gegenwart von Triäthylamin keine Gelbfärbung, sondern eine intensive Rotfärbung des Ansatzes auf, als Indiz für ein länger konjugiertes System. Tatsächlich ließ sich ein rotes kristallines Salz isolieren, dem die Struktur 39 zukommt (Versuch 7).



Ähnliche "Kondensationsprodukte" existieren bereits in der Reihe der Dreiecksäure-³⁷⁾ und der Quadratsäurederivate³⁸⁾:

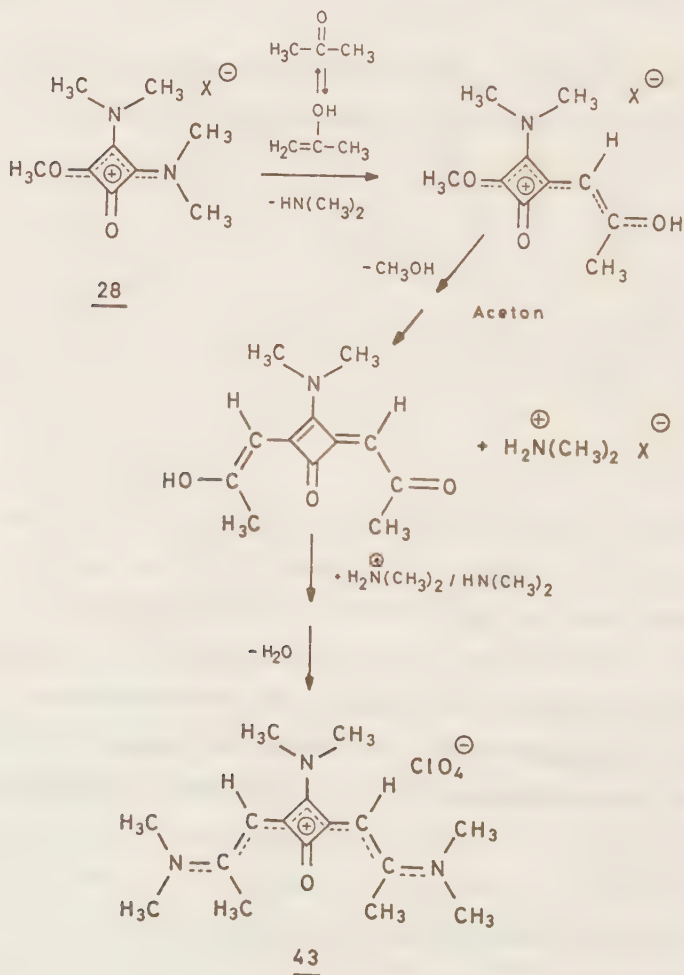


Ein intensiv blauvioletttes Reaktionsprodukt^{*)} ließ sich durch Umsetzung von 28 mit Dimethylamin in Aceton gewinnen. Dabei dürfte das Amin gleichzeitig als Hilfsbase und als Nucleophil fungiert haben. Man kann annehmen, daß es zunächst den zweifachen Eintritt der methylenaktiven Komponente in 1,3-Position des alkylierten Viniminoäthers 28 katalysiert. Dabei wird Dimethylamin und Methanol nucleophil verdrängt;

^{*)} Über die tiefe Farbigkeit von Cyclobutenoxonol-farbstoffen vgl.¹⁷⁾ und ³⁹⁾.

anschließend reagiert das Amin mit den eingeführten Carbonylgruppen unter Bildung des sehr gut resonanzstabilisierten Vinamidiniumsalzes 43, das wegen seiner geringen Löslichkeit aus dem Reaktionsgemisch ausfällt (Versuch 8).

Reaktionsschema:



Die Struktur von 43 wird durch das ^1H -NMR-Spektrum belegt.

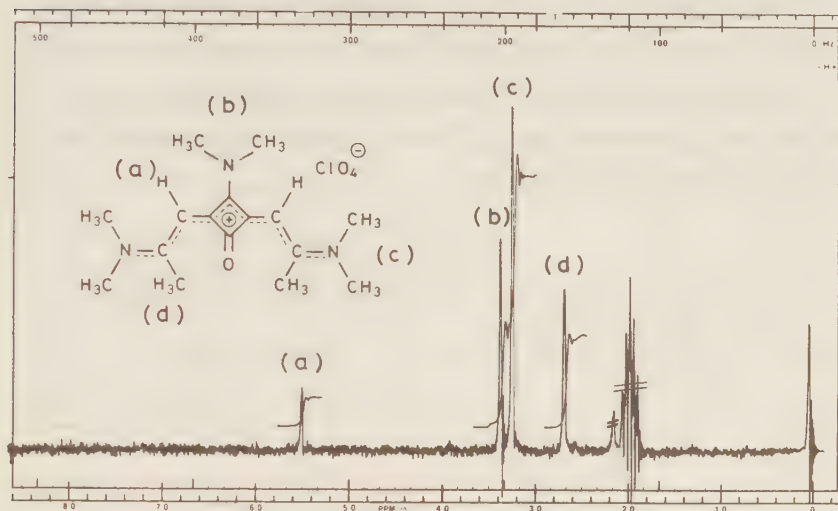


Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum von 43 in CD_3CN

Das IR-Spektrum zeigt für 43 als ein Vinyloges des Oxo-tris(dimethylamino)-cyclobutenylium-salzes 33 einen ähnlichen Habitus der drei charakteristischen Absorptionen im Bereich von $1800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, die jedoch durch Konjugationseffekte jeweils zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind (Abb. 9).

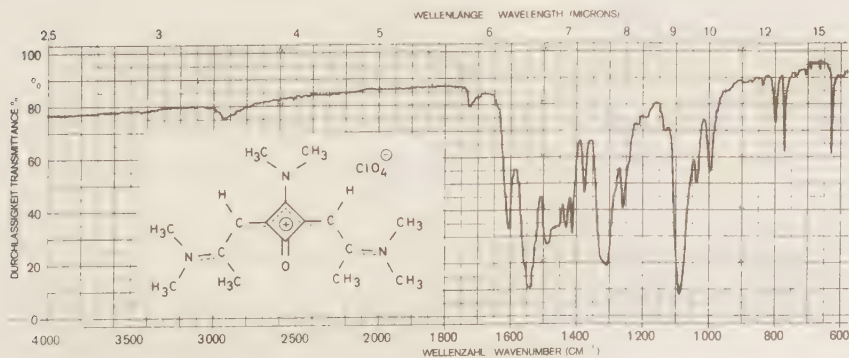
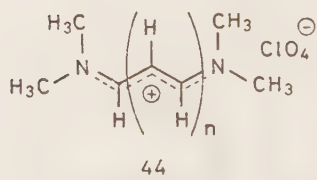


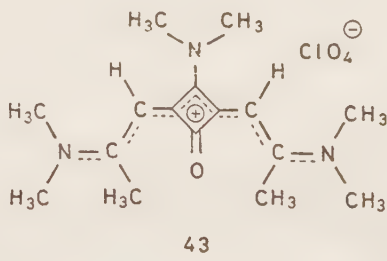
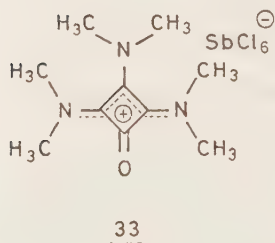
Abb. 9: IR-Spektrum (KBr) von 43

Das Elektronenspektrum von 43 in Dichlormethan ist durch eine starke Absorptionsbande bei $\lambda = 555 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 5.17$) charakterisiert. Dies steht im Einklang mit einer Heptamethincyanin-Struktur. In Polyencyaninen 44 verschiebt sich das Absorptionsmaximum bei Einführung weiterer en-Gruppen um jeweils etwa 100 nm bathochrom:



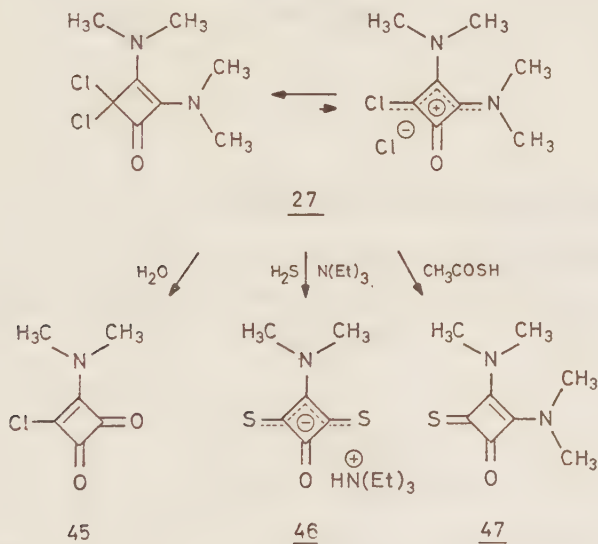
44	$\lambda_{\text{max exp.}} [\text{nm}]^{40)}$
$n = 1$	309
$n = 2$	409
$n = 3$	511

In gleicher Weise trifft das auf 33 und 43 zu. Das längstwellige Absorptionsmaximum von 33 liegt bei 339 nm, das von 43 bei 555 nm, also um etwa 200 nm bathochrom verschoben.



3.6. Hydrolyse und Sulfhydrolyse von 27

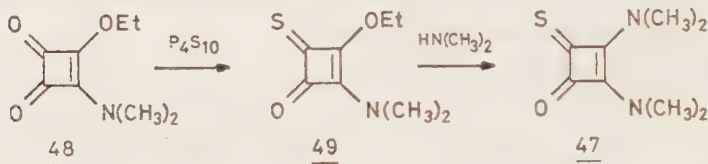
Während das QS-iminiumchlorid 27 unter Eliminierung der Dimethylaminogruppe zum QS-chloridamid 45 hydrolysiert²³⁾ wird, vermag das vergleichsweise stärkere Nucleophil Hydrogensulfid die Viniminiumchloridfunktion in 27 im Sinne der auf Seite 26 angegebenen Angriffsrichtung gegen das Thioxonol-system in 46 auszutauschen (Versuch 9).



Verbindung 46 konnte von K.MANN auch aus dem einfach O-alkylierten QS-1,2-bis(dimethylamid) 28 hergestellt werden²¹⁾.

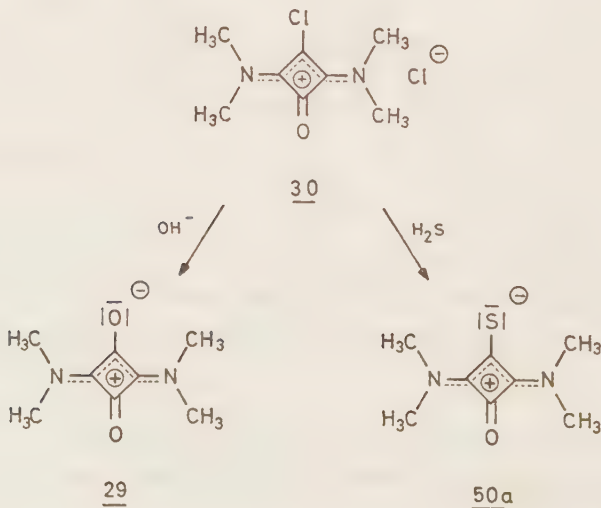
Bei der Sulfhydrolyse von 27 mit Thioessigsäure läßt sich in geringer Ausbeute das Monothio-qs-bis(dimethylamid) 47 isolieren (Versuch 10).

Mit wesentlich besserer Ausbeute kann 47 auf einem zweiten Weg hergestellt werden. Dazu wird das QS-äthylester-dimethylamid 48²⁰⁾ in Dichlormethan mit Phosphor(V)-sulfid zu 49 geschwefelt⁴¹⁾ und dieses in der Kälte mit Dimethylamin zu 47 umgesetzt (Versuche 11 und 12).



3.7. Hydrolyse und Sulphydrolyse von 30

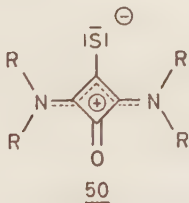
Die basenkatalysierte Hydrolyse von 30 verläuft glatt unter Rückbildung des QS-1,3-bis(dimethylamids)(29) (Versuch 13).



Bei der Sulphydrolyse von 30 wird wie bei der Hydrolyse das Chloratom substituiert. Man gelangt so zu den in hohen Ausbeuten anfallenden Monothio-qs-bisamiden vom Typ 50, die bei der Schwefelung der QS-1,3-bisamide 18 mit Phosphor(V)-sulfid in Dichlormethan zu den Dithio-analogen 51 als schwer abtrennbare Nebenprodukte anfallen²¹⁾ (Tab. 5) (Versuch 14).

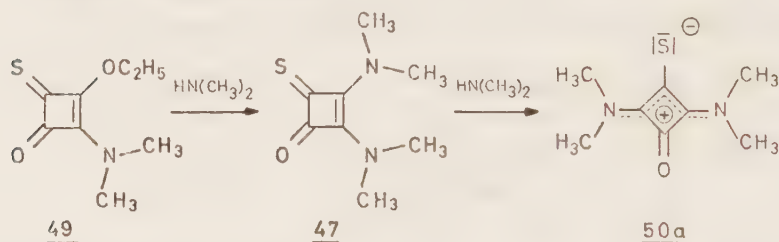


Tab. 5: Monothio-qs-1,3-bisamide 50



Verbdg.		Ausb. %	Schmp. °C
50a	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	82	263
b		64	305
c		58	302

Die Verbindung 50a ließ sich auf einem weiteren Weg aus 49 herstellen, indem 49 mit einem Überschuß Dimethylamin bei Raumtemperatur umgesetzt wurde (Versuch 15). Dabei bildet sich zunächst 47, das zu 50a umlagert:



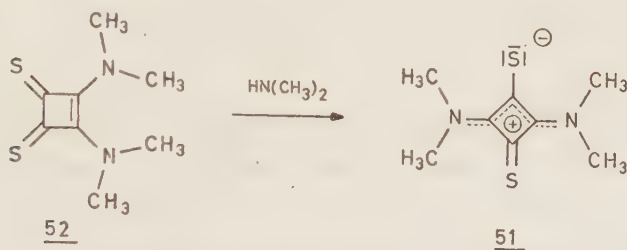
Einen Vergleich der physikalischen Daten von 47 und 50a zeigt Tab. 6.

Tab. 6: Physikalische Daten von 47 und 50a

	<u>47</u>	<u>50a</u>
Schmp. °C	143 (n-Propanol)	263 (n-Propanol)
Farbe	intensiv gelb	schwach gelblich
UV (CH ₂ Cl ₂): λ _{max} (log ε) [nm]	250 (sh 3.84), 312 (4.03), 382 (4.55)	332 (sh 3.34), 359 (4.50)
¹ H-NMR: δ = [ppm]	3.43 (s), 3.32 (s) (CDCl ₃)	3.73 (s), 3.36 (s) (CD ₃ NO ₂)
IR(KBr): ν = [cm ⁻¹]	1751, 1635, 1561	1756, 1640, 1575
MS(70 eV)	m/e = 184 (8%, M ⁺)	m/e = 184 (86%, M ⁺)

4. Aminolyseversuch von 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(52)³¹⁾

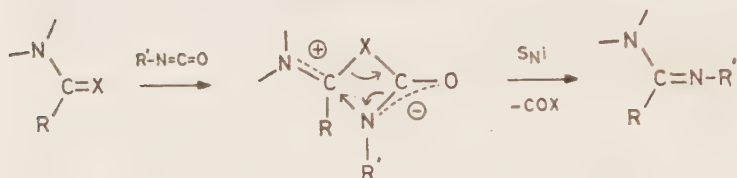
Der Versuch, aus dem durch Schwefelung von QS-1,2-bis(dimethylamid)(26) leicht zugänglichen 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(52) durch Aminolyse zu Amidinen oder Amidiniumionen zu gelangen, mißlang. Es resultierte das umgelagerte 1,3-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(51 = 51a)²¹⁾.



5. Synthese von QS-mono- und -bis(sulfonylamidinen) 54-57⁴³⁾

Die bisher durchgeführten Versuche geben Hinweise, wie man zu Amiainen der QS gelangen könnte. Dazu müßte versucht werden, die als Ausgangsmoleküle gewählten QS-bisamide 17 bzw. 18, oder deren Dithio-analoga 52 bzw. 51 zunächst durch ein Elektrophil zu aktivieren, und daran anschließend einen nucleophilen Angriff folgen zu lassen. Außerdem müßte die austretende Gruppe, ohne daß diese mit dem Ausgangsprodukt oder einer entstehenden Zwischenverbindung reagieren kann, entfernt werden. Als geeignetes Reagenz, das alle diese Eigenschaften in sich vereint, erwies sich das p-Toluol-sulfonylisocyanat (53). Mit dieser Verbindung lassen sich bekanntlich Ketone in Imine und Carbonsäureamide in entsprechende Sulfonylamidine überführen⁴²⁾.

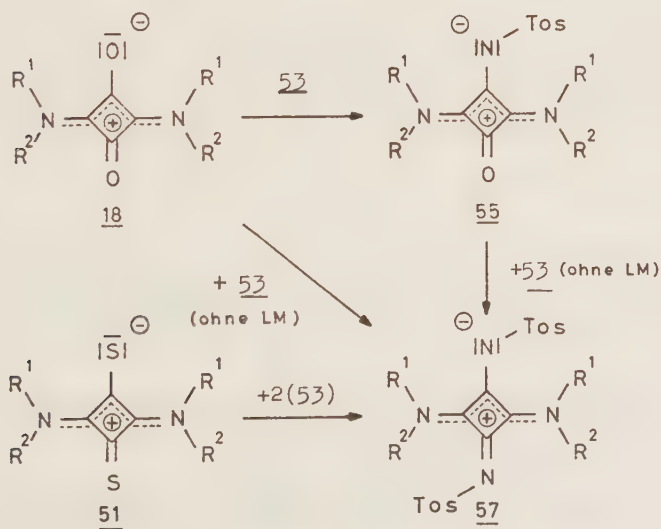
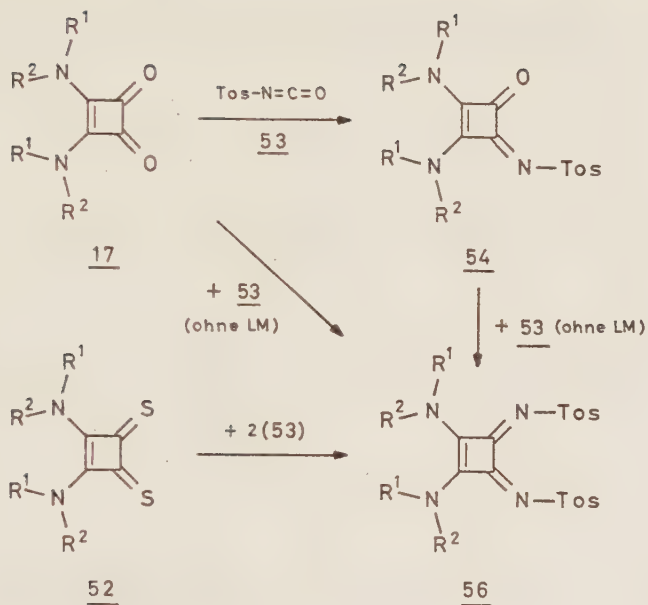
Dabei addiert sich das Heterocumulen unter Bildung einer dipolaren Zwischenstufe an das Carbonylheteroatom ($X = O, S$).



Im Zuge einer S_N1 -Reaktion wird dann COX eliminiert und das Amidin gebildet. Diese elegante Methode, bei der nur ein gasförmiges Nebenprodukt auftritt, ließ sich auch auf die als gekreuzt vinyloge Carbonsäureamide aufzufassenden QS-bisamide 17 und 18 übertragen.

Bei der Reaktion von QS-1,2-bisamiden 17 mit p-Toluolsulfonylisocyanat (53) lassen sich je nach den Reaktionsbedingungen QS-mono- bzw. -bissulfonylamidine isolieren. So entstehen aus 17 mit äquimolaren Mengen 53 in siedendem Toluol unter Überführung nur einer Carbonylfunktion in eine Tosyliminofunktion die QS-mono-tosylamidine 54. Erhitzt man 17 oder 54 mit 53 ohne Lösungsmittel, so entstehen die QS-bissulfonylamidine 56. Bei der Umsetzung der polareren 1,2-Dithioqs-bisamide 52 läßt sich ein zu 54 analoges Produkt nicht herstellen; 52 reagiert stattdessen glatt und quantitativ mit zwei Mol 53 in siedendem Toluol zu 56 (Versuche 16-18).

Die entsprechende Reaktion mit den QS-1,3-bisamiden 18 bzw. 51 verläuft unter den gleichen Reaktionsbedingungen genauso zu den QS-1,3-mono-tosylamidinen 55, sowie zu den QS-1,3-bis-tosylamidinen 57 (Versuche 19-21).



Die Verbindungen 54-57 fallen in hohen Ausbeuten als farblose bis gelbliche Festsubstanzen an (Tab. 7).

Tab. 7: QS-mono-tosylamidine 54, 55
QS-bis-tosylamidine 56, 57

Verbdg.	Aminkomponente	Schmp. (°C)	Ausb. (%)
54a	$-N(CH_3)_2$	181	87
54b		235	75
55a	$-N(CH_3)_2$	175	75
55b		234	74
56a	$-N(CH_3)_2$	219	85 (85) ^{a)}
56b		245	- (80)
56d'	$-NH(n-C_4H_9)$	208	- (66)
57a	$-N(CH_3)_2$	249	85 (85)
57b		267	- (80)

a) Die in Klammern angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf 52 bzw. 51 als Edukte.

5.1. Spektroskopische Eigenschaften der QS-tosylamidine 54a, 55a, 56a und 57a

In den spektralen Daten unterscheiden sich die isomeren

QS-1,2- und -1,3-monoamidine 54a bzw. 55a einerseits und die QS-1,2- und -1,3-bisamidine 56a bzw. 57a andererseits nicht signifikant.

5.1.1. IR-Spektren

So sind in den IR-Daten die Unterschiede zwischen 1,2- und -1,3-Verbindungen nicht mehr so gravierend, wie beispielsweise bei den QS-1,2- und -1,3-bisamiden 17 bzw. 18⁴⁴⁾. Dennoch können die Verbindungen 56 anhand einer charakteristischen, sehr intensiven, aufgespaltenen Absorptionsbande um 1530 cm^{-1} eindeutig von 57 unterschieden werden, für die in diesem Bereich zwei Banden registriert werden, eine intensivere um 1480 cm^{-1} und eine schwächere bei 1582 cm^{-1} (Abb. 10 und 11).

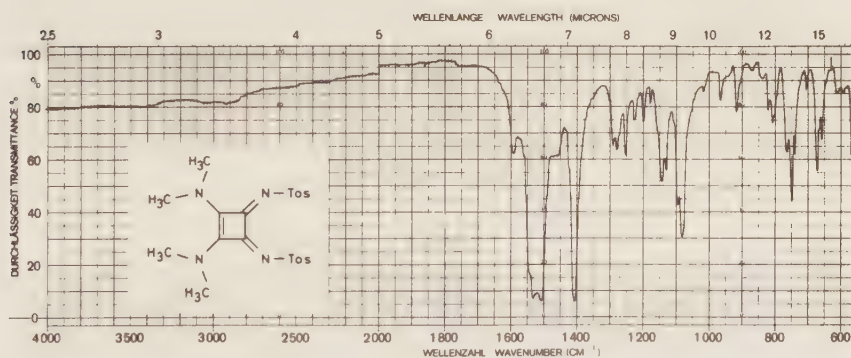


Abb. 10: IR-Spektrum (KBr) von 56a

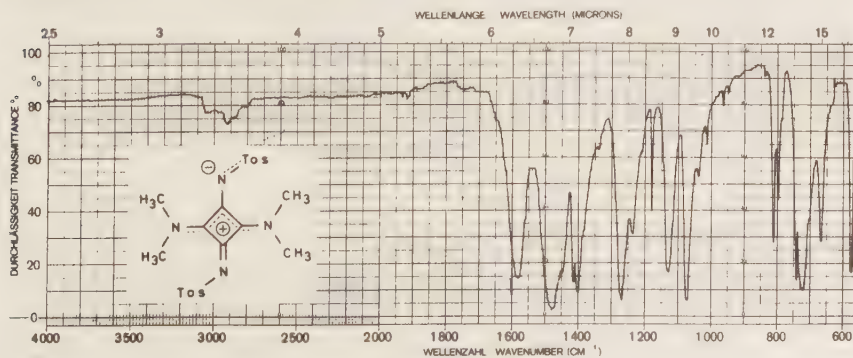


Abb. 11: IR-Spektrum (KBr) von 57a

Noch geringer sind die Unterschiede in den IR-Spektren der QS-monoamidine 54a und 55a. Neben einer schwachen C=O-Schwingung um 1780 cm^{-1} treten drei starke Banden bei etwa 1650 , 1570 und 1500 cm^{-1} auf, die den C=N- und C=C-Schwingungen, sowie dem Phenylring zuzuordnen sind (Abb. 12 und 13).

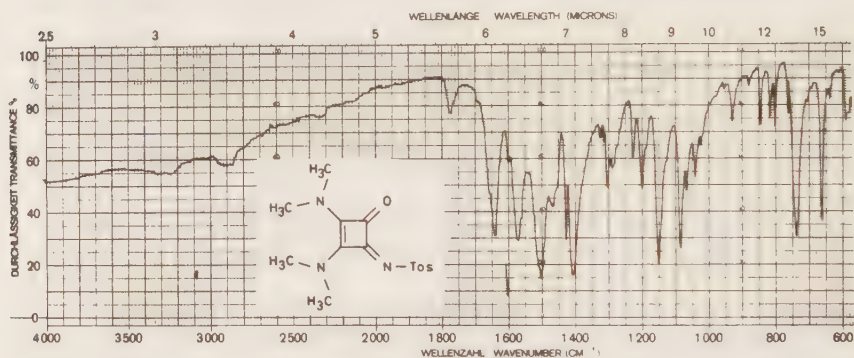


Abb. 12: IR-Spektrum (KBr) von 54a

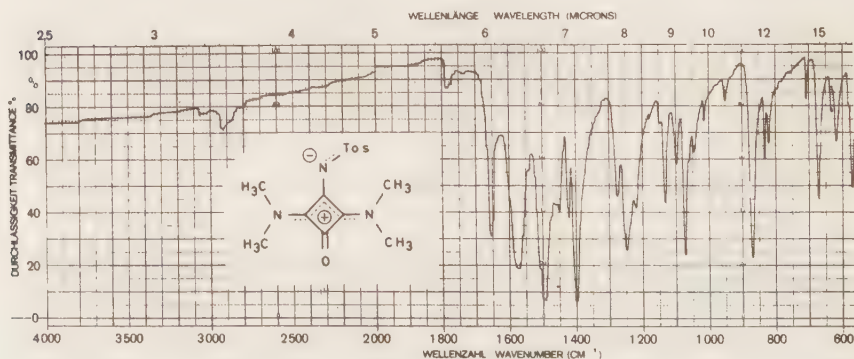


Abb. 13: IR-Spektrum (KBr) von 55a

Ähnlich geringe Unterschiede wiesen bereits die IR-Spektren der Monothio-qs-1,2- bzw. -1,3-bisamide 47 und 50 im Bereich der starken Absorptionen von $1800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ auf (vgl. S. 36).

Eine eindeutige Zuordnung der $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ - sowie der $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ -Schwingung ist nicht möglich. W. LOGEMANN et al. ordneten Banden bei etwa 1270 bzw. 1140 cm^{-1} diesen Schwingungen bei Tosylamidinen des Dimethylacetamids zu⁴⁵). Bei den QS-tosylamidinen ist dieser Bereich des Spektrums zu bandenreich, um genaue Aussagen machen zu können.

5.1.2. ^1H -NMR-Spektren

In den ^1H -NMR-Spektren der QS-bis-tosylamidine 56a und 57a finden sich neben dem für p-disubstituierte Phenylringe charakteristischen AA'BB'-Spektrum, sowie dem etwas verbreiterten Signal für die CH_3 -Gruppe am Benzolring je ein Singulett für die Dimethylamino-protonen, das bei 56a bei $\delta=3.32 \text{ ppm}$ (in CDCl_3 gemessen) zur Resonanz kommt, während es bei 57a um 0.2 ppm zu tiefem Feld verschoben ist (Abb. 14 und 15).

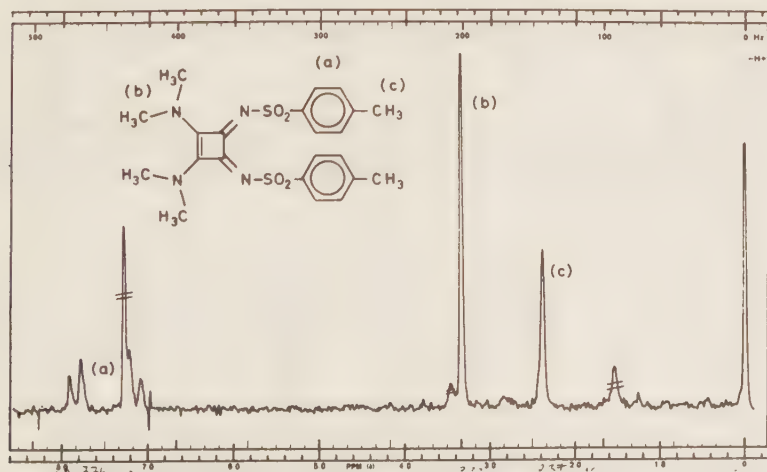


Abb. 14: ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz-PFT, 40 scans) von 56a in CDCl_3

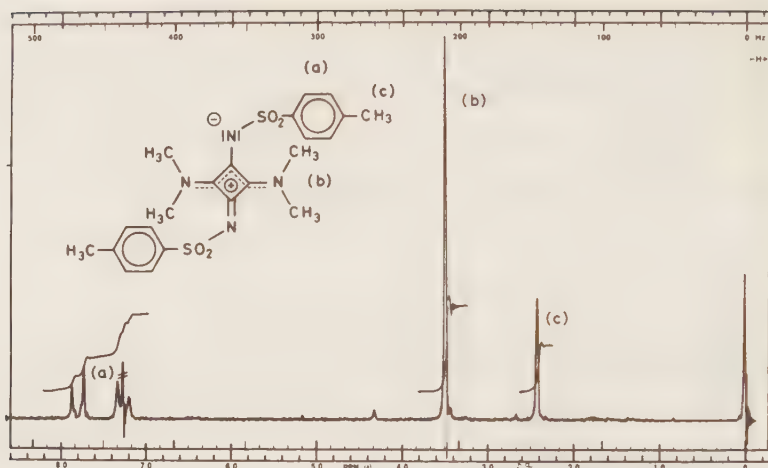


Abb. 15: ¹H-NMR-Spektrum von 57a in CDCl₃

Die stärkere Linienbreite der Signale von 56a beruht darauf, daß das Spektrum wegen der Schwerlöslichkeit von 56a in CDCl₃ mit der PFT-Technik aufgenommen werden mußte. Ein nach dem CW-Verfahren aufgenommenes Spektrum in Trifluoressigsäure zeigt Abb. 16:

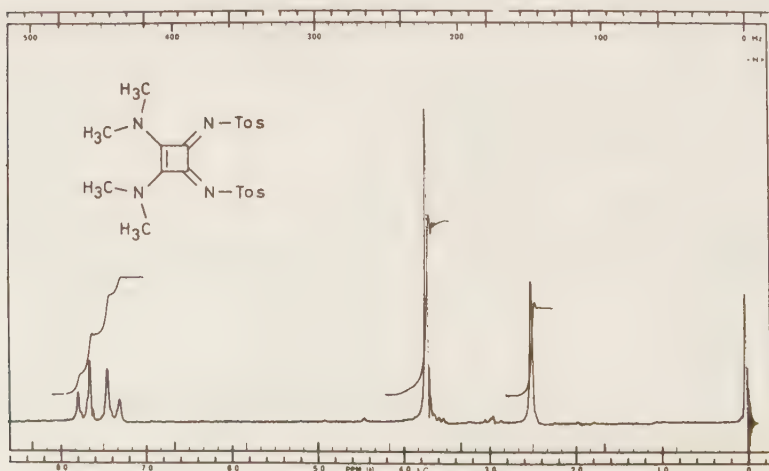


Abb. 16: ¹H-NMR-Spektrum von 56a in CF₃COOH

Die deutliche Tieffeldverschiebung des Dimethylaminosignals um 0.4 ppm nach $\delta = 3.7$ ppm beruht möglicherweise auf Protonierungseffekten. Versuche, aus 56a und Trifluoressigsäure ein kristallines Produkt herzustellen und zu isolieren mißlingen jedoch.

Die ^1H -NMR-Spektren der QS-mono(sulfonylamidine) zeigen den gleichen Habitus wie die der Bisamidine, jedoch führt die unterschiedliche Umgebung für die beiden Dimethylamino-
gruppen bei 54a zur Aufspaltung des Signals in zwei Singuletts (Abb. 17 und 18).

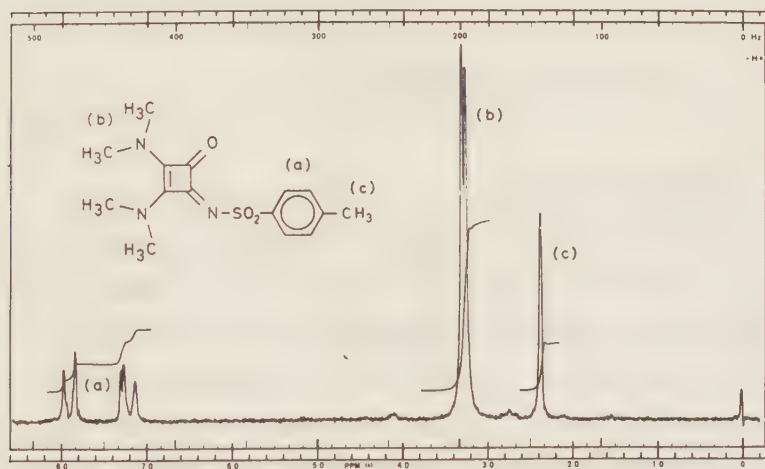


Abb. 17: ^1H -NMR-Spektrum von 54a in CDCl_3

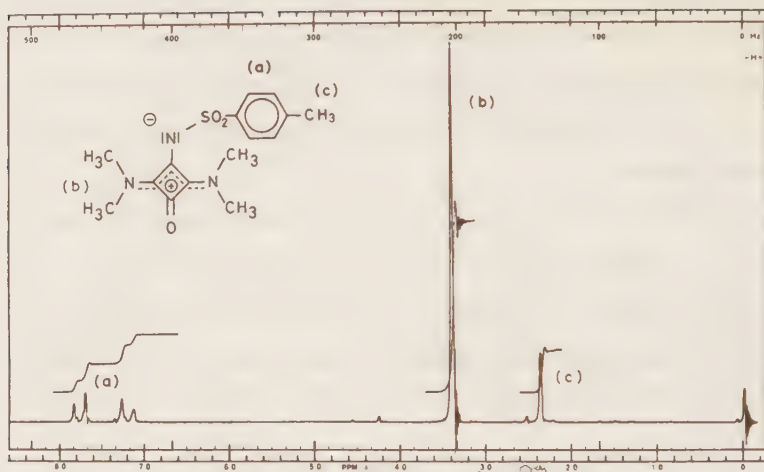


Abb. 18: ^1H -NMR-Spektrum von **55a** in CDCl_3

5.1.3. Elektronenspektren

Die Elektronenspektren von **56a** und **57a** sind im Bereich von 300 bis 400 nm durch zwei intensive Absorptionsbanden gekennzeichnet, von denen die längstwellige bei **56a** und **57a** um 370 nm registriert wird, während die zweite z.T. nur als Schulter um 340 nm sichtbar wird. Die Absorptionsmaxima der 1,3-Verbindungen findet man nur geringfügig bathochrom verschoben, nämlich um etwa 7 nm, ein Phänomen, das bei den QS-bisamiden und deren Dithioanaloga mit 20 - 25 nm sehr viel ausgeprägter ist und dort u.a. zur Differenzierung zwischen 1,2- und 1,3-Verbindungen dienen kann²⁹⁾ (Abb. 19).

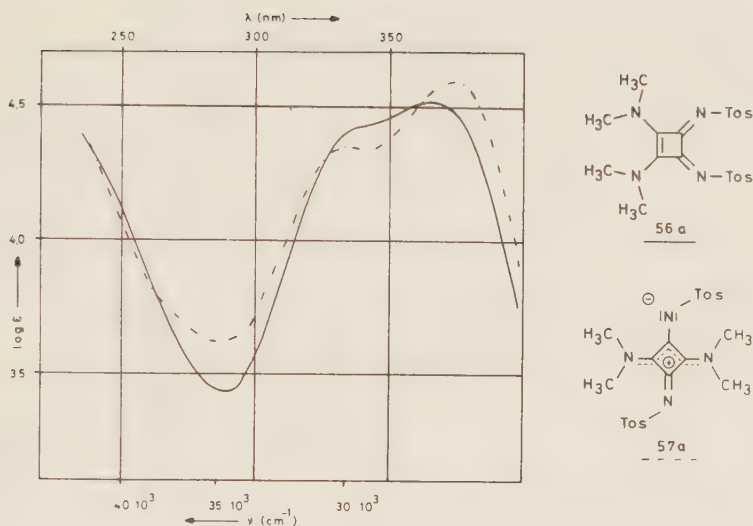


Abb. 19: Elektronenspektrum von 56a und 57a in CH₂Cl₂

Vergleicht man die Elektronenspektren von 54a und 55a, bei denen lediglich eine Carbonyl- in die Tosyliminfunktion umgewandelt ist, so ist das längstwellige Absorptionsmaximum von 54a, also dem "1,2-Isomeren", vergleichsweise zu dem von 55a um 14 nm bathochrom verschoben. Dieser Effekt kann auch schon bei den Monothio-qs-bisamiden 47 bzw. 50 beobachtet werden, bei denen das Absorptionsmaximum der 1,2-Verbindung um 23 nm bathochrom verschoben ist (vgl. Tab. 6, S. 36); also sind hier wie dort die Verhältnisse genau umgekehrt im Vergleich zu den Dithio-qs-bisamiden 52, 51 und den QS-bis-tosylamidinen 56, 57, bei denen jeweils die 1,3-Verbindungen die längerwelligen Absorptionsmaxima aufweisen (Abb. 20).

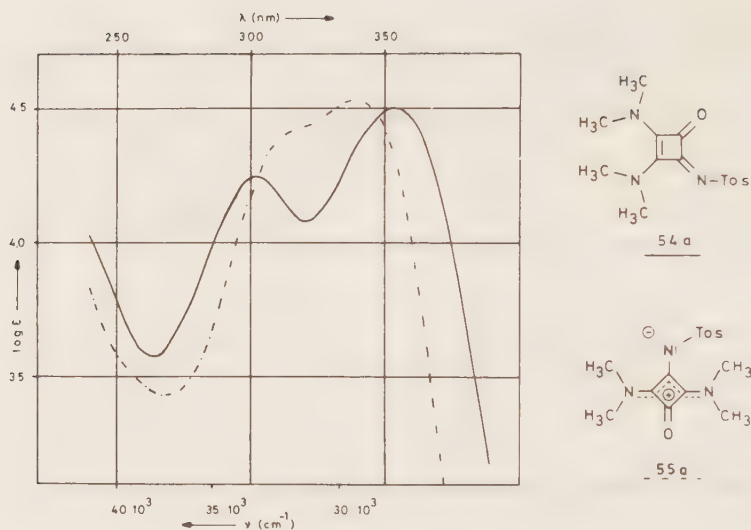


Abb. 20: Elektronenspektrum von **54a** und **55a** in CH_2Cl_2

5.1.4. Massenspektren von 56a und 57a

Die Massenspektren der QS-bis-tosylamidine **56a** und **57a** zeigen neben dem Molekülpeak $m/e = 474 \text{ M}^+$ nahezu identische Bruchstücke, die sich lediglich in der relativen Intensität unterscheiden. So zeigt das Spektrum des QS-1,2-bisamidins **56a** den Basepeak bei $m/e = 164$, während das des 1,3-Analogons **57a** den Basepeak bei $m/e = 318$ aufweist (Abb. 21 und 22).

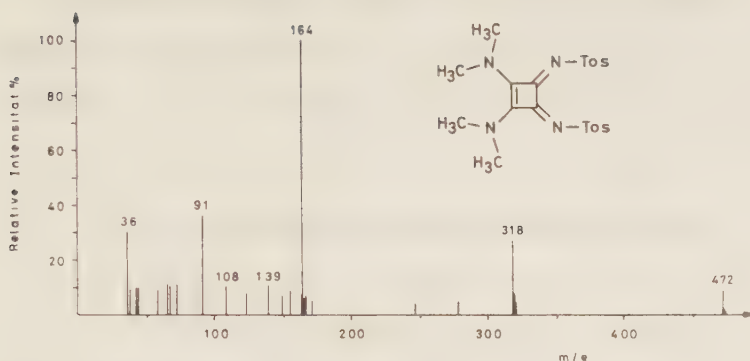


Abb. 21: Massenspektrum von 56a

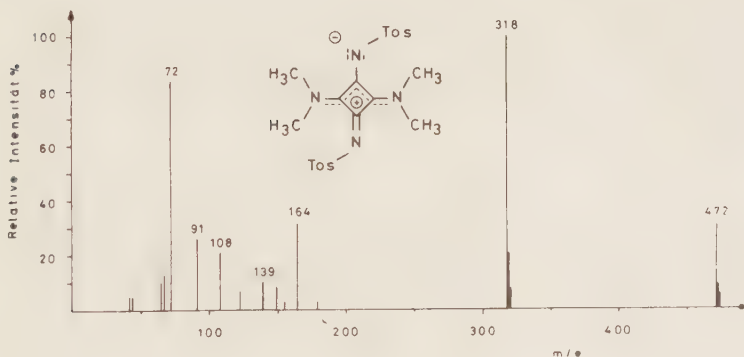


Abb. 22: Massenspektrum von 57a

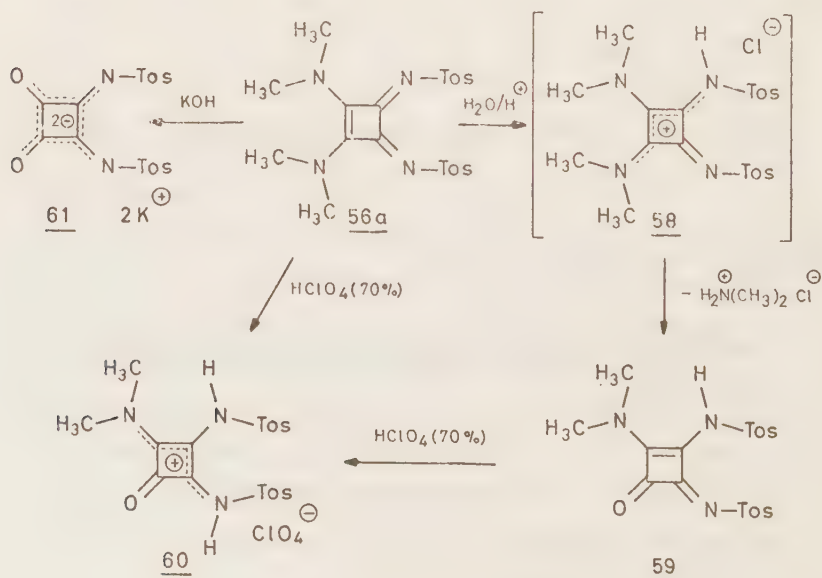
5.2. Chemische Eigenschaften der QS-bis(sulfonylamidine) 56a und 57a

Die QS-bis(sulfonylamidine) **56a** und **57a** ließen sich weder mit starken Säuren, noch mit Alkylierungsreagenzien wie Fluorschwefelsäuremethylester als zweifach protonierte bzw. alkylierte Substanzen isolieren.

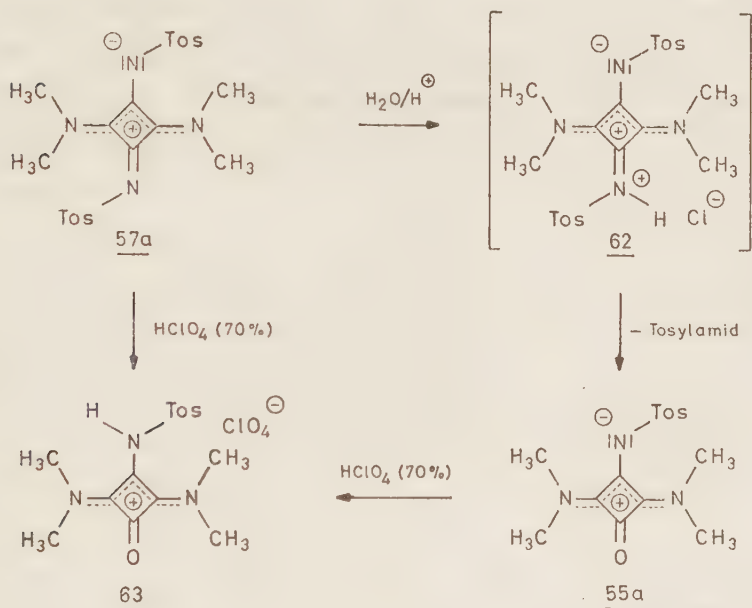
So versuchte ich zunächst durch Solvolysereaktionen die Tosyliminfunktion nucleophil zu verdrängen, um beispielsweise mit aliphatischen Aminen zu rein aliphatischen QS-bisamidinen zu gelangen.

5.2.1. Saure und alkalische Hydrolyse von 56a und 57a

Schon die Hydrolysereaktionen von 56a verliefen anders als erwartet. In stark verdünnter Salzsäure hydrolysiert 56a sehr wahrscheinlich via 58 unter Eliminierung einer Dimethylamino-Gruppe zu 59 (Versuch 22). Verwendet man zur Hydrolyse 70 proz. Perchlorsäure, so entsteht die zu 59 konjugate Säure 60 als Reaktionsprodukt (Versuch 23). Durch alkalische Hydrolyse in 2 N-Kalilauge werden beide Dimethylaminogruppen aus 56a unter Bildung des gemischten Oxo-iminokohlenstoffs¹⁴⁾ 61 verdrängt (Versuch 24).



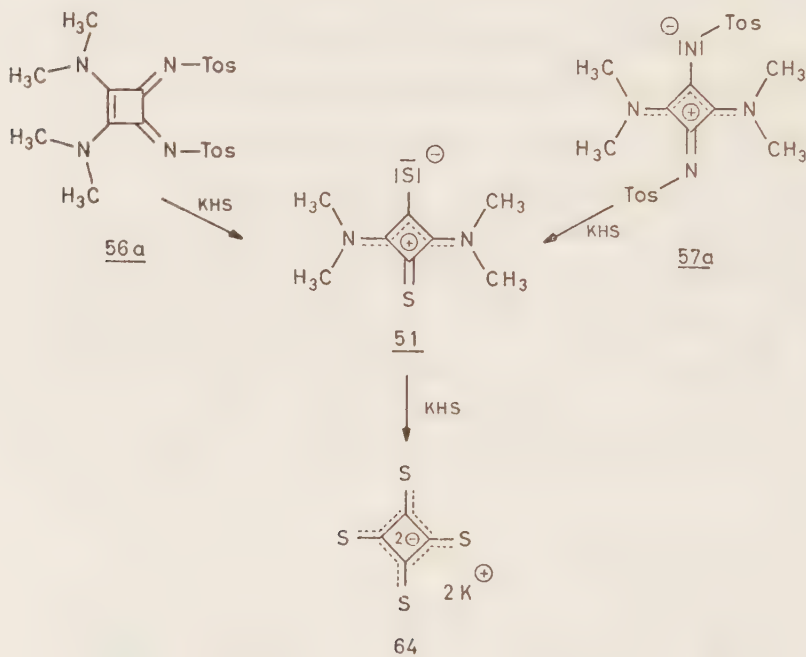
Im Gegensatz zu 56a wird das 1,3-Isomer 57a im sauren Milieu unter Verlust einer p-Tosylamidgruppe zu dem QS-1,3-mono-tosylamidin 55a hydrolysiert (Versuch 25). Dabei dürfte 62 als Zwischenstufe auftreten. Mit 70 proz. Perchlorsäure als Solvolysereagens entsteht die zu 55a konjugate Säure 63 (Versuch 26).



5.2.2. Sulphydrolyse

Läßt man 56a in äthanolischer Lösung mit frisch vorbereitetem Kaliumhydrogensulfid reagieren, so erhält man je nach Reaktionsbedingungen neben p-Tosylamid wechselnde Mengen des 1,3-Dithio-qs-bis(dimethylamids) (51), oder dessen Sulphydrolyseprodukt, den Thioxokohlenstoff 64³²) (Versuch 27).

Die Sulphydrolyse von 57a führt bei Raumtemperatur glatt und quantitativ unter Eliminierung beider p-Tosylamidreste zu 51 (Versuch 28).

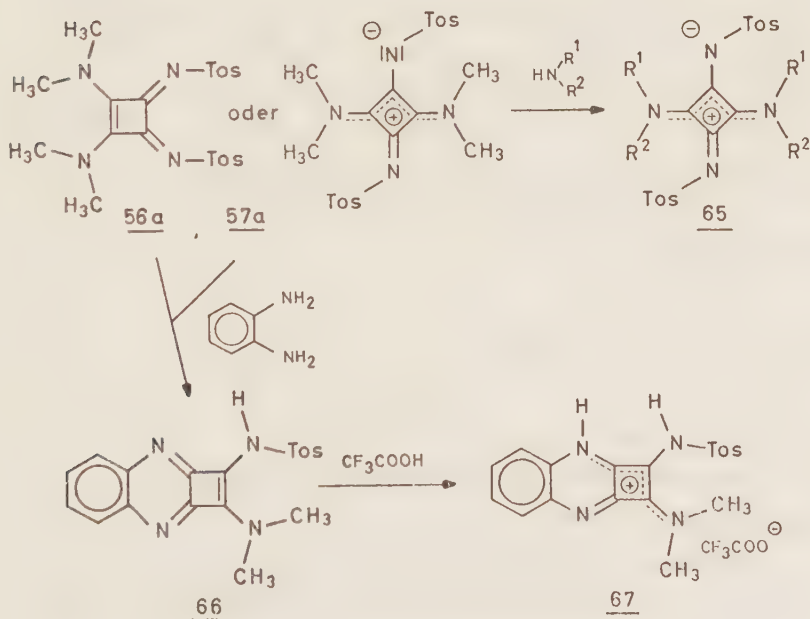


5.2.3. Aminolyse

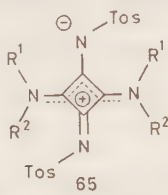
Die glatt verlaufende nucleophile Verdrängung beider Tosylamidfunktionen in 57a durch Hydrosulfid ließ erwarten, daß man im Zuge einer Aminolyse auf sehr einfache Weise zu rein alkyl- oder arylsubstituierten QS-bisamidinen gelangt. Doch überraschenderweise reagierten weder die QS-1,2-bis-tosylamidine 56, noch die -1,3-Isomere 57 im gewünschten Sinne.

Bei der Umsetzung von 57a mit Aminen erfolgte lediglich Aminaustausch zu 65 (Versuch 29). Die gleichen Reaktionsprodukte 65 entstanden auch durch Aminolyse von 56a (Versuch 30). Hier ist der Aminaustausch aber mit einer Umlagerung gekoppelt (Tab. 8).

Die Umsetzung von 56a und 57a mit o-Phenylendiamin in Pyridin verläuft in beiden Fällen zu 66 (Versuch 31), das in Form tiefroter Kristalle anfällt und durch Trifluoressigsäure in das stabile Vinamidiniumsalz 67 übergeführt werden kann (Versuch 32).



Tab. 8: QS-bis(tosylamidine) 65 aus 57a



Verbdg.	Aminkomponente	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Farbe
65a	-NH(t-C ₄ H ₉)	94 (85)	290	gelblich
65b	-NH(Phenyl)	60 (55)	264	gelb
65c	-NH(CH ₃)	25	327	gelblich
65d=57b	-N	60	267	gelblich

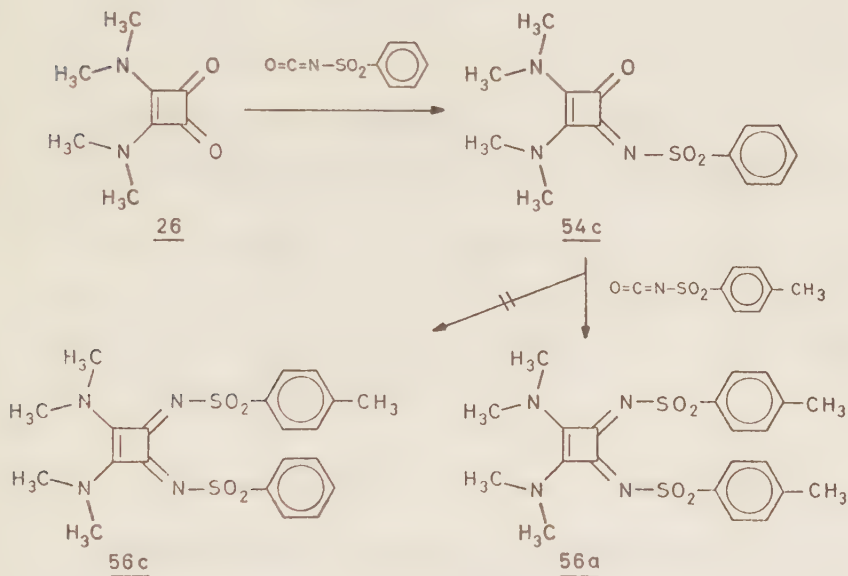
Die in Klammern angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf 56a als Edukt.

5.3. Kreuzungsexperiment

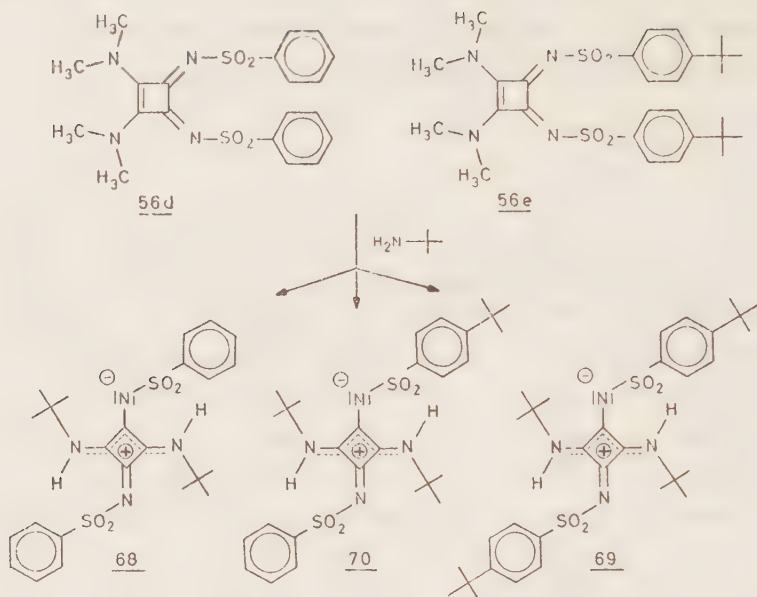
Interessant schien die Frage, ob die bei der Behandlung von 56a mit primären bzw. sekundären Aminen beobachtete Umlagerung unter inter- oder intramolekularer Wanderung der Tosylamid-substituenten verläuft.

Geeignetes Edukt zur Klärung dieses Problems sollte ein gemischt substituiertes QS-bis(sulfonylamidin) 56c sein, daß bei intramolekularer Umlagerung nur ein Reaktionsprodukt, bei intermolekularem Reaktionsverlauf daneben zwei weitere Produkte liefern sollte.

Das so geplante Kreuzungsexperiment ließ sich jedoch nicht realisieren, weil schon während der Synthese im Sinne der Reaktionsfolge 26 -- 54c -- 56c Austauschreaktionen stattfinden, die eine Darstellung von 56c bisher verhinderten (Versuch 33).



Es wurden daher zwei verschieden substituierte, symmetrische QS-bis(sulfonylamidine) 56d und 56e hergestellt, die sich, wie das Experiment zeigte, mit t-Butylamin glatt zu 68 bzw. 69 umlagern ließen (Versuch 34 a und b).

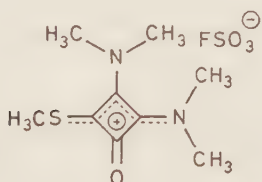


Leider zeigte sich schon in Vorversuchen, daß **68** und **69** de äußerst schlecht zu trennen sind. Demzufolge gelang es bisher nicht, das bei intermolekularer Umlagerungsreaktion gemäß dem oben aufgezeigten Formelschema zu erwartende Kreuzungsprodukt **70** nachzuweisen, oder seine Anwesenheit im Reaktionsgemisch eindeutig auszuschließen. Daneben durchgeführte massenspektrometrische Untersuchungen des im Kreuzungsexperiment erhaltenen Kristallgemisches führten ebenfalls nicht zu eindeutigen Aussagen, so daß die Lösung dieser Frage weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muß (Versuch 35).

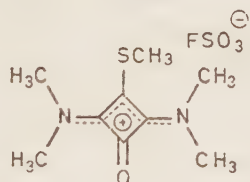
6. Alkylierungsversuche von Monothio-qs-bisamiden 47 und 50a

Auf den bisher beschriebenen Reaktionswegen konnte man nicht zu resonanzstabilisierten Cyclobutendiylum-dikationen gelangen. Da Umsetzungen sowohl der QS-bisamide 17 bzw. 18, als auch der Dithio-qs-bisamide 52 bzw. 51, sowie der QS-bis-tosylamidine 56 bzw. 57 mit Nucleophilen in Bezug auf die Synthese genügend reaktiver Vorstufen zur Bildung von Cyclobutendiylum-dikationen wenig erfolgreich waren, sollten Umsetzungen der einfach geschwefelten QS-bisamide 47 und 50a mit dem starken Alkylierungsmittel Fluorschwefelsäuremethylester durchgeführt werden.

Erwartungsgemäß ließen sich 47 und 50 (= 50a) glatt zu den S-alkylierten Cyclobutenylium-kationen 71 und 72 alkylieren, wie die ^1H -NMR-Spektren in CD_3NO_2 (Abb. 23 und 24) zeigten (Versuche 36 und 37).



71



72

Eine Isolierung als Fluorsulfat war nicht möglich, da sowohl 71 als auch 72 ölig anfielen. Die Isolierung als Hexachloroantimonat gelang zwar, jedoch entwickelten sich beim Umkristallisieren bereits schwefelhaltige Gase (kein Methylmercaptan), so daß auf eine weitere Charakterisierung verzichtet wurde.

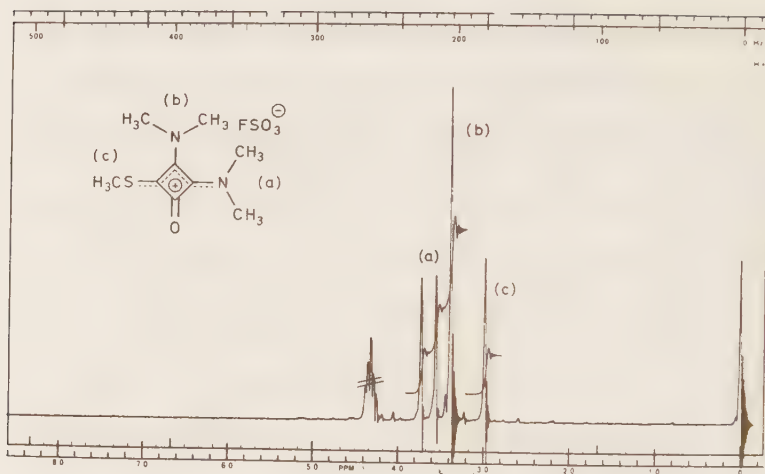


Abb. 23: ^1H -NMR-Spektrum von 71 in CD_3NO_2

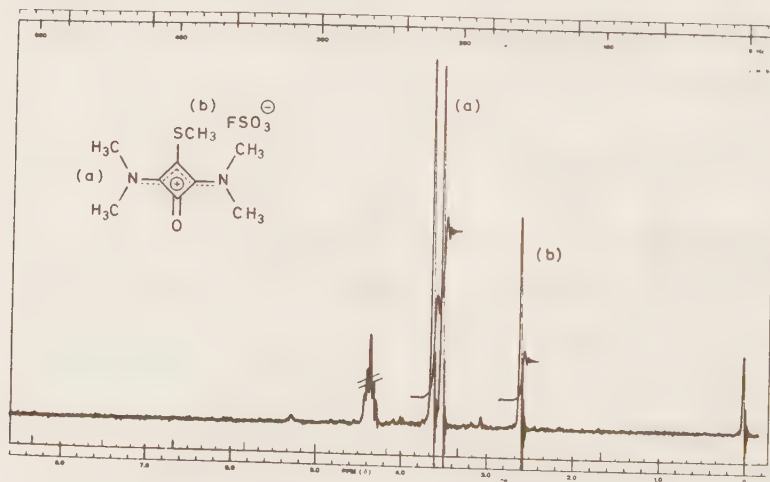


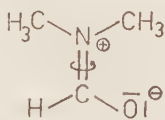
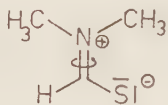
Abb. 24: ^1H -NMR-Spektrum von 72 in CD_3NO_2

Der Carbonylsauerstoff blieb auch bei 71 und 72 gegen "Magic Methyl" auch nach längeren Reaktionszeiten inert.

7. Alkylierung von Dithio-qs-bisamiden 51 bzw. 52

Die Alkylierung sowohl der QS-1,2- und -1,3-bisamide 17 und 18 als auch ihrer Monothioanaloge 47 und 50 mit "Magic Methyl" blieb in allen Fällen auf der Stufe der Monokationen stehen, die in Form der Hexachloroantimonate meist isolierbar waren.

Thioamide sind vergleichsweise zu Amiden sehr viel polarer, was sich zum einen in den höheren Dipolmomenten der Schwefelverbindungen mit $\mu = 4.74$ D gegenüber dem Sauerstoffanalogon mit $\mu = 3.86$ D⁴⁶⁾, zum anderen aber auch in der Höhe der Rotationsbarriere um die C-N-Bindung dokumentiert, die beim Schwefelderivat um ca. 5 kcal/Mol höher liegt⁴⁷⁾.

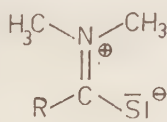
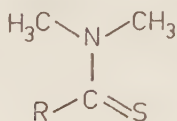


$$\mu = 4.74 \text{ D}$$

$$\mu = 3.86 \text{ D}$$

$$\Delta G_{\text{Rot}}^{\ddagger} = 26.7 \text{ kcal/Mol} \quad \Delta G_{\text{Rot}}^{\ddagger} = 21.7 \text{ kcal/Mol}$$

In der Sprache der Resonanztheorie würde man sagen, der Anteil der dipolaren Grenzformel am Grundzustand des Moleküls ist bei Thioamiden höher als bei Amiden, nicht zuletzt deswegen, weil der Schwefel eine geringe Neigung zeigt, Doppelbindungen vom Typ ($3p\pi - 2p\pi$) auszubilden:



Es schien daher sinnvoll, 1,2- und 1,3-Dithio-qs-bisamide 51 und 52 mit "Magic Methyl" umzusetzen.

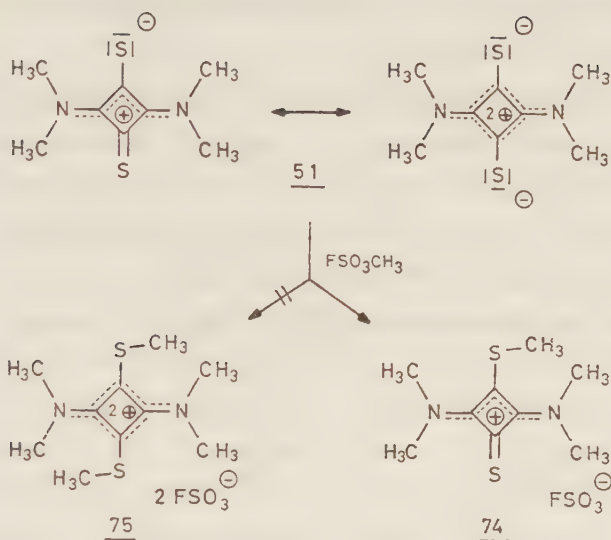
7.1. Alkylierung von 1,3-Dithio-qs-bis (dimethylamid) (51)

Aus Studien an Kalottenmodellen geht hervor, daß 51 aus sterischen Gründen leichter zu dem symmetrischen Dikation 75 zweifach alkyliert werden sollte als sein 1,2-Analogon zu dem später zu diskutierenden 77. Dennoch läßt sich bei Alkylierungsversuchen von 51 - selbst in "Magic Methyl" als Lösungsmittel - lediglich das Monokation 74 ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen, weil weniger sterische als vielmehr elektronische Faktoren das Reaktionsgeschehen bestimmen.

Gibt man zu einer Lösung von 51 in CD_3NO_2 äquimolare Mengen "Magic Methyl", tritt sofort eine tiefrote Färbung auf, als Zeichen für die Anwesenheit von 74 mit seinem Thiocarbo-nylchromophor (Versuch 38).

74 zeigt im ^1H -NMR-Spektrum drei Singulets bei $\delta = 3.75$, 3.67 und 2.68 ppm mit den relativen Intensitäten 2:2:1. Es findet sich hier der gleiche Spektrenhabitus wieder wie bei dem einfach S-alkylierten Monothio-qs-bis(dimethylamid) 72 (vgl. Abb. 24, S. 58).

Eigenartigerweise treten bei der Registrierung des ^1H -NMR-Spektrums von 74 nach kurzer Zeit stark verbreiterte Signale bei $\delta = 3.8$ und 2.2 ppm auf. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Signale von 74 ab. Die Lösung wird viskoser und hellt sich langsam auf; die Signale von 74 verschwinden schließlich ganz nach ca. drei Stunden.



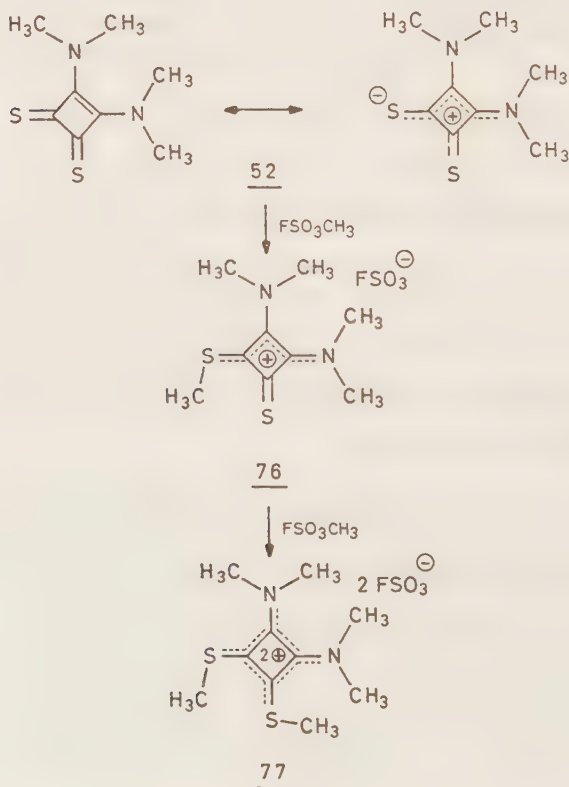
Aus konzentrierten Lösungen fällt schon nach kürzeren Reaktionszeiten (10 min) eine farblose Substanz aus, die in gängigen Lösungsmitteln nicht mehr löslich ist. Denkbar ist, daß durch die Alkylierung von 51 zu 74 die Thiocarbonylgruppe nicht mehr ausreichend stabilisiert ist und diesem Zustand durch Polymerisation ausweicht.

Auch bei Einsatz von überschüssigem "Magic Methyl" unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen beobachtet man spektroskopisch dieselben Phänomene, ohne einen Hinweis für die Anwesenheit des gewünschten Dikations 75 zu bekommen. Eine plausible Erklärung, weshalb 74 trotz ausreichender Lebensdauer in Gegenwart von überschüssigem "Magic Methyl" nicht zu 75 alkylierbar ist, kann bisher nicht gegeben werden.

7.2. Alkylierung von 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid) (52)⁴⁸⁾

7.2.1. Synthese von 76 und 77

Das 1,2-analoge Dithioamid 52 verhält sich anders als 51. Setzt man 52 in Chloroform mit "Magic Methyl" um, wird es zum Cyclobutenylium-kation 76 alkyliert, das vergleichsweise zu 74 sehr viel stabiler ist und nicht zu Polymerisationen neigt. Mit Diäthyläther kann 76 aus der Lösung in Form orangegelber, hygroskopischer Kristalle ausgefällt werden (Versuch 39).



Die höhere Stabilität von 76 gegenüber 74 ist verständlich; die verbleibende Thiocarbonylfunktion ist Teil eines vinylogen Thioamids und dementsprechend gut resonanzstabilisiert. Folgerichtig sollten hier die Bedingungen für eine weitere Alkylierung sehr viel günstiger sein.

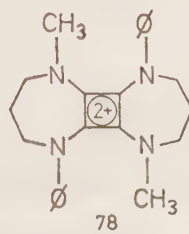
Setzt man 52 in "Magic Methyl" als Lösungsmittel um, so erhält man in einer exothermen Reaktion zunächst die orangefarbene Lösung des Monokations 76, aus der sich nach kurzer Zeit hellgelbliche bis farblose, stark hygroskopische Kristalle ausscheiden, deren Isolierung in wasserfreier Atmosphäre in einer Glove-box gelingt. Die ausgefallenen Kristalle stellen nach den spektroskopischen Daten das erste donorsubstituierte Cyclobutendiylum-dikation 77 dar (Versuch 40) ^{*)}.

7.3. Spektroskopische Eigenschaften von 76 und 77

7.3.1. ¹H-NMR-Spektren

Die stufenweise Reaktion von 52 → 76 → 77 läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch in CD₃NO₂ sehr gut verfolgen. Zunächst bildet sich bei Raumtemperatur aus 52 und "Magic Methyl" das Monokation 76, erkenntlich an vier Signalen im Verhältnis 3:3:6:3 (Abb. 25).

^{*)} Nach Publikation unserer Ergebnisse ist es später auch HÜNIG und EHRHARDT gelungen, ein nicht anelliertes, vierfach aminosubstituiertes Cyclobutendiylumdikation 78 herzustellen ⁴⁹⁾.



Erhitzt man das NMR-Röhrchen im Wasserbad insgesamt etwa 1 h auf 55 - 60°C, so treten neben den beschriebenen Signalen von 76 drei neue Singuletts im Verhältnis 6:6:6 auf. Mit zunehmender Reaktionszeit verschwinden die Signale von 76 vollständig, und es sind lediglich die Singuletts des Dikations 77 sichtbar (Abb. 26).

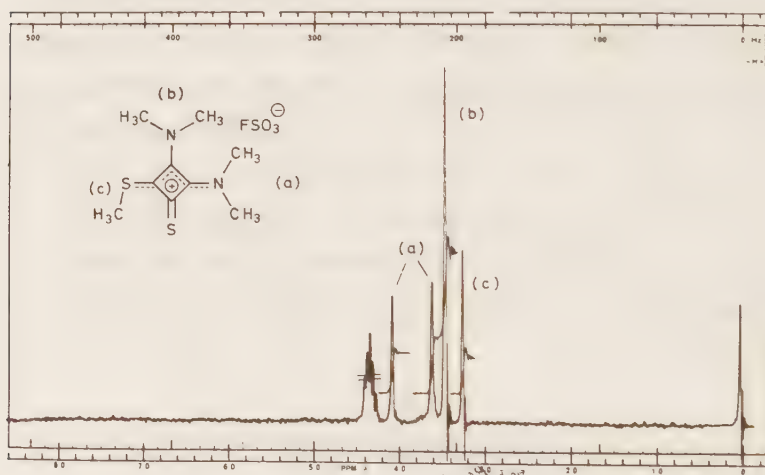


Abb. 25: ^1H -NMR-Spektrum von 76 in CD_3NO_2

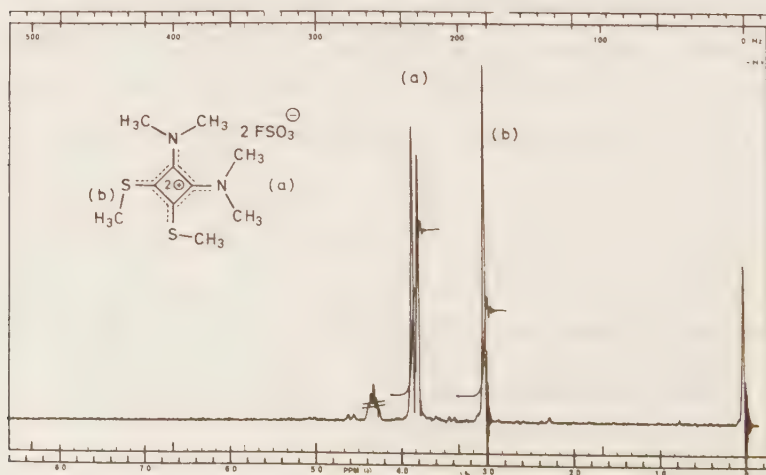
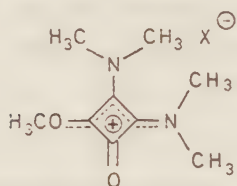
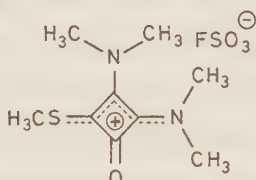


Abb. 26: ^1H -NMR-Spektrum von 77 in CD_3NO_2

Das ^1H -NMR-Spektrum von 76 mit seinen Signalen bei $\delta = 4.04, 3.60, 3.46$ und 3.23 ppm (Abb. 25) steht im Einklang mit dem Habitus der Spektren anderer Monokationen wie 28 oder 71.

2871

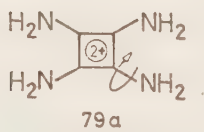
Die Rotation um die C-N-Bindung der alkylierten Thiovinamidfunktion ist behindert, so daß im ^1H -NMR-Spektrum für die an dieses System gebundene Dimethylaminogruppe zwei Signale der relativen Intensität 3 registriert werden. Die zweite Dimethylaminfunktion kann bei der Meßtemperatur häufig genug rotieren, so daß man für sie ein Signal der relativen Intensität 6 findet.

Das Dikation 77 zeigt im ^1H -NMR-Spektrum die Rotationsbehinderung beider Dimethylaminogruppen an (Abb. 26), während eine Behinderung der freien Drehbarkeit um die C-S-Bindung nicht erfolgt, was aus der schon erwähnten geringen Neigung des Schwefels zur Ausbildung von $(3p_{\pi} - 2p_{\pi})$ -Doppelbindungen verständlich ist. Dementsprechend findet man ein scharfes Singulett für die S-CH₃-Protonen^{*)}.

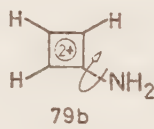
^{*)} Bis -80°C läßt sich die Rotation um die C-S-Bindung nicht einfrieren. Symmetrische Konformationen, die möglicherweise energetisch bevorzugt sind, können natürlich nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden.

Folgerichtig sind die positiven Ladungen in 77 weitgehend zu den Stickstoffatomen delokalisiert. Die C-N-Bindung hat daher starken Doppelbindungscharakter, wie sich aus der nach EYRING bestimmten freien Aktivierungsenthalpie der Rotation $\Delta G^\ddagger = 20.6$ kcal/Mol schließen läßt, ein Wert, der aus der Koaleszenztemperatur bei 106°C und der maximalen Signalaufspaltung bei tiefer Temperatur abschätzbar ist⁵⁰⁾.

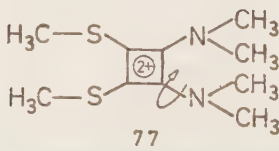
Nach INDO-Berechnungen von KISPert et al.⁵¹⁾ soll die Rotationsbarriere um die C-N-Bindung der bisher nicht hergestellten Kationen 79a und 79b 29 bzw. 60 kcal/Mol betragen. Vergleichsweise dazu liegt der experimentell für 77 ermittelte Wert relativ niedrig, was auf Grund sterischer Wechselwirkungen benachbarter Dimethylaminfunktionen aber durchaus plausibel erklärbar ist. Zwar müßte der Ersatz von Protonen durch Methylgruppen mit einem +I-Effekt zur Erhöhung der Rotationsbarriere führen, die gleichzeitig eintretende sterische Wechselwirkung sollte aber den Grundzustand von 77 dem Übergangs-



$$\Delta G_{\text{rot}}^\ddagger = 29 \text{ kcal / Mol}$$



$$60 \text{ kcal / Mol}$$

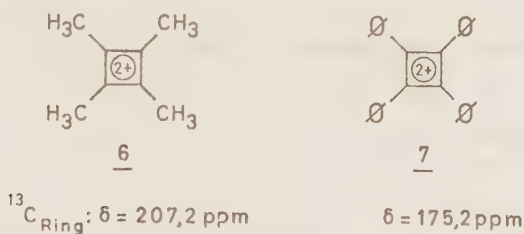


$$\Delta G_{106}^\ddagger = 20,6 \text{ kcal / Mol}$$

zustand der Rotation annähern, so daß der Wert für die freie Aktivierungsenthalpie verständlicherweise geringer wird. Im Übergangszustand steht das "freie" Elektronenpaar am Stickstoff nicht mehr in Konjugation, sondern im Winkel von 90° zu den p-Orbitalen des Vierrings.

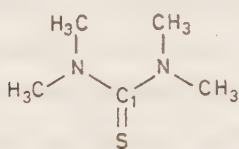
7.3.2. ^{13}C -NMR-Spektren

Besser als die ^1H -NMR-Spektroskopie vermag die ^{13}C -NMR-Spektroskopie Informationen über die Elektronenverteilung im Grundzustand einer Verbindung zu liefern. Insbesondere die Chemie der Carbokationen hat einen großen Aufschwung durch die ^{13}C -Untersuchungen in supersauren Medien durch G.OLAH⁵²⁾ erhalten. Bei der Vermessung der Dikationen 6 und 7 fand OLAH ein Signal für die Ringkohlenstoffe von 6 bei $\delta = 207.2$ ppm und von 7 bei $\delta = 175.2$ ppm relativ zu TMS.



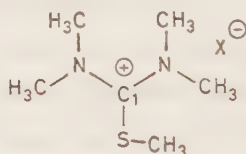
Die deutliche Hochfeldverschiebung des ^{13}C -Signals von 7 gegenüber 6 läßt eine erhebliche Delokalisierung der positiven Ladungen über die Phenylringe vermuten, die zu einer Erhöhung der π -Elektronendichte im Vierring führt. Dieser Effekt sollte bei heteroatomsubstituierten Dikationen zu einer weiteren Hochfeldverschiebung führen, da die Heteroatome die positiven Ladungen besonders gut kompensieren können.

^{13}C -Untersuchungen heteroatomstabilisierter Carbeniumionen wie 81 wurden von H.KALINOWSKI durchgeführt⁵³⁾. Er stellte fest, daß das ^{13}C -Signal für das sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom beim Übergang vom Thioharnstoffderivat 80 zum Thiooniumsalz 81 hochfeldverschoben wird, ein Phänomen, das bisher jedoch nicht endgültig gedeutet werden kann^{*)}, das aber auch im Vergleich der Daten von 52 und 77 sichtbar wird.



80

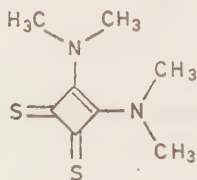
$^{13}\text{C}_1: \delta = 194 \text{ ppm}$



81

$\delta = 176,7 \text{ ppm}$

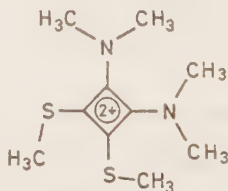
Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 77 (Abb. 27) findet man nämlich zwei Signale bei $\delta = 172,3$ und $164,1 \text{ ppm}$, die vergleichsweise zu den entsprechenden Resonanzen für das 1,2-Dithio-qs-bis-(dimethylamid) (52) ($\delta = 206$ und $172,5 \text{ ppm}$) bei höherem Feld registriert werden.



52

$^{13}\text{C}_{\text{Ring}} \text{ S}: \delta = 206 \text{ ppm}$

$^{13}\text{C}_{\text{Ring}} \text{ N}: \delta = 172,5 \text{ ppm}$



77

$\delta = 172,3 \text{ ppm}$

$\delta = 164,1 \text{ ppm}$

^{*)} Eine kritische Diskussion dieses Effekts findet man unter⁵³⁾.

Die Hochfeldverschiebung der Signale des Dikations 77 gegenüber den von OLAH untersuchten Dikationen 6 und 7 dürfte auf der größeren Ladungsverteilung über das gesamte System beruhen. Diskutiert man die chemischen Verschiebungen über die Ladungsdichten, so bedeuten die Hochfeldverschiebungen, daß insbesondere durch den stabilisierenden Einfluß der zwei Dimethylaminfunktionen der Einfluß der positiven Ladungen (Abnahme der Elektronendichte führt zu Tieffeldverschiebungen) überkompensiert wird.

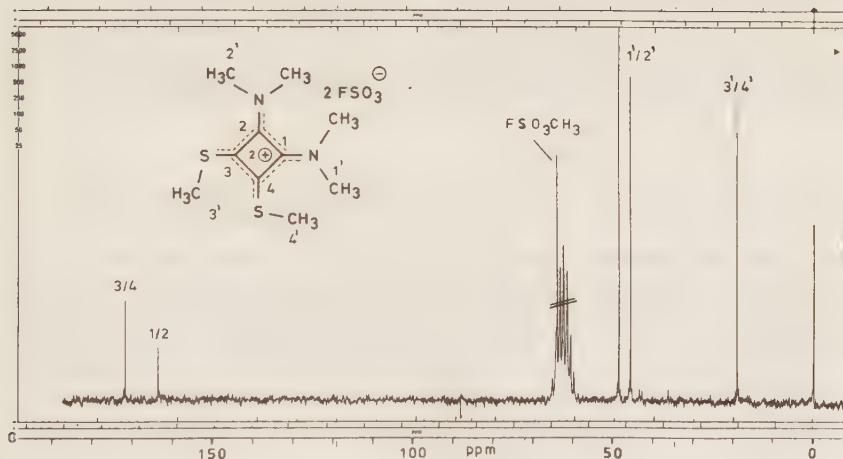


Abb. 27: ^{13}C -NMR-Spektrum (25 MHz) von 77 in CD_3NO_2

Eine eindeutige Zuordnung der ^{13}C -Signale der Ringkohlenstoffatome des Dikations 77 ergab die Aufnahme eines "gated" entkoppelten Spektrums. Daraus geht eindeutig die Zuordnung des feldtieferen Signals zum ^{13}C -S-Ringatom hervor, das als Quartett erscheint, während das feldhöhere ^{13}C -N-Ringatom mit sechs Protonen zu einem Heptett gekoppelt ist (Abb. 28).

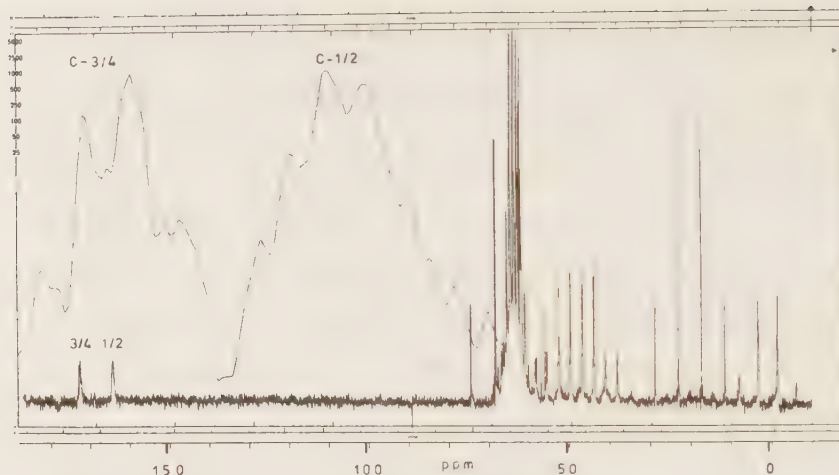
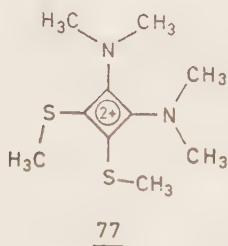


Abb. 28: ^{13}C -NMR-Spektrum (25 MHz) von 77 in CD_3NO_2
("gated decoupling")

Auffällig ist, daß für die beiden ^{13}C -S-Ringkohlenstoff-
atome zwei überlagerte Quartetts im gedehnten Spektrum er-
scheinen, die möglicherweise von einer long-range Kopplung
herrühren.



7.3.3. IR-Spektren von 76 und 77

Die Aufnahme der IR-Spektren mußte wegen der Hydrolyse-
empfindlichkeit des Kations 76 und insbesondere des Dikat-
ions 77 in über Natrium getrocknetem Paraffin durchgeführt
werden. Dazu wurden die Substanzen in einer Glove-box mit

Paraffin angerieben und in dieser wasserfreien Atmosphäre auf die NaCl-Fenster aufgetragen. Die aufgenommenen Spektren weisen daher auch keine Banden von Hydrolyseprodukten auf (Abb. 29 und 30).

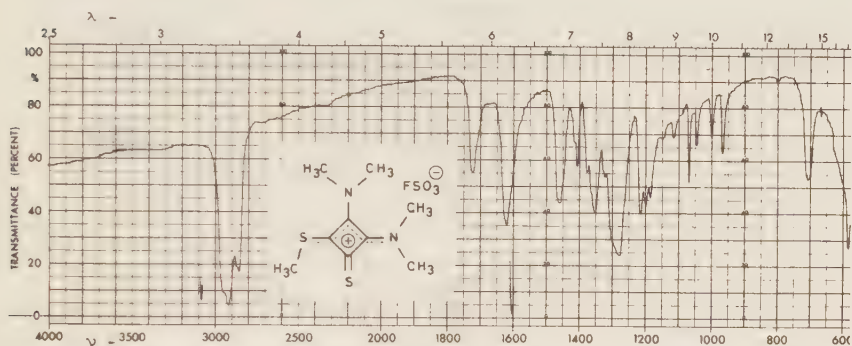


Abb. 29: IR-Spektrum von 76 in Nujol auf NaCl-Fenstern

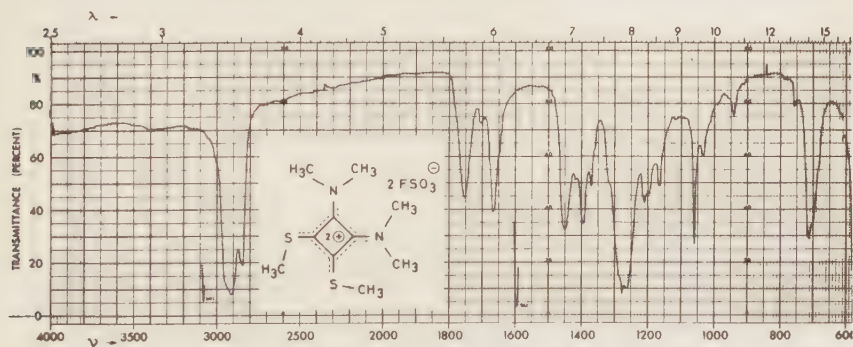


Abb. 30: IR-Spektrum von 77 in Nujol auf NaCl-Fenstern

Charakteristisch für die alkylierten Dithio-qs-bisamide 76 und 77 sind die beiden Absorptionsbanden zwischen 1800 und 1600 cm^{-1} , die auch bei dem nicht alkylierten

1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(52) auftreten, aber im Gegensatz dazu um jeweils 30 - 50 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben sind und in den Viering-carbonylbereich hineinreichen (Tab. 9). Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei den angegebenen Banden um die ν_{as} - und $\nu_{\text{symm.}}$ -Valenzschwingung der exocyclischen C=N-Doppelbindung.

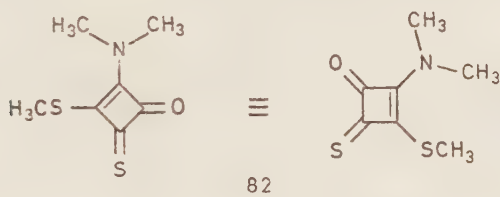
Tab. 9: Charakteristische IR-Banden von 76 und 77 im Vergleich zu 52

	$\nu_{\text{as}} \text{C}=\text{N}$	$\nu_{\text{sym}} \text{C}=\text{N} \left[\text{cm}^{-1} \right]$
<u>52</u>	1695	1580 ²⁹⁾
<u>76</u>	1722	1620
<u>77</u>	1758	1675

7.4. Chemische Eigenschaften des Kations 76

7.4.1. Hydrolyse

Schon bei der Herstellung und Identifizierung von 76 fiel dessen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit auf. 76 wird unter Eliminierung einer Dimethylaminogruppe in das Hydrolyseprodukt 82 übergeführt (Versuch 41).



Wie das Cyclobutenylium-kation 76 weist 82 im IR-Spektrum zwei starke Absorptionsbanden zwischen 1800 und 1600 cm^{-1} auf, die aber bei 82 jeweils um etwa $30\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Die Bande bei 1750 cm^{-1} ist der C=O -Valenzschwingung zuzuordnen, die andere der C=N -Schwingung (Abb. 31)

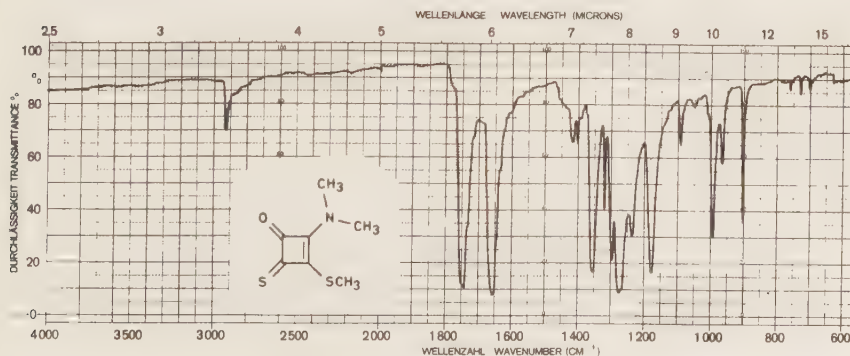
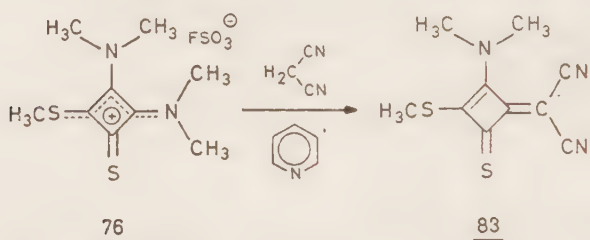


Abb. 31: IR-Spektrum (KBr) von 82

7.4.2. Umsetzung mit Malondinitril

Als elektrophiles Reagenz sollte 76 befähigt sein, mit Malondinitril zu reagieren. Auf Zugabe von einem Äquivalent Pyridin als Hilfsbase, verfärbte sich die orangefarbene Lösung von 76 in abs. Dichlormethan in Gegenwart von Malondinitril nach dunkelrot. Als Reaktionsprodukt ließ sich 83 in 64% Ausbeute isolieren (Versuch 42)



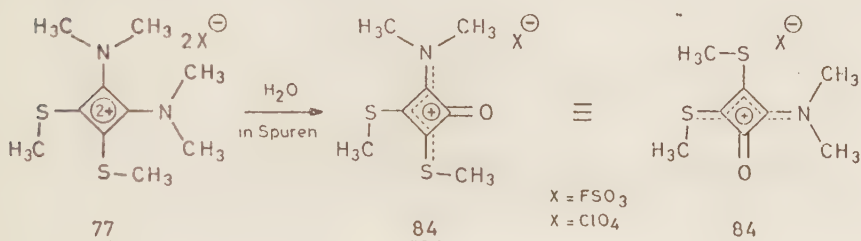
83 konnte von K.MANN auf einem anderen Weg aus dem 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(52) erhalten werden²⁹⁾.

7.5 Chemische Eigenschaften des Cyclobutendiylumdikations 77

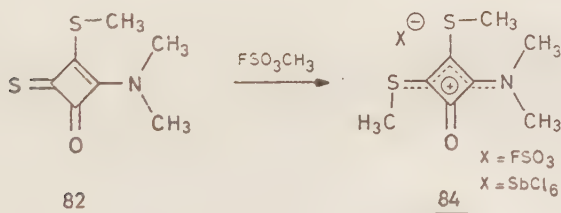
7.5.1. Hydrolyse

In noch weitaus stärkerem Maß als bei dem Monokation 76 trat die Hydrolyseempfindlichkeit des Dikations 77 hervor. Bei Verwendung von handelsüblichem CD_3NO_2 zur Aufnahme des ^1H -NMR-Spektrums von 77 (Abb. 26, S. 64), finden sich neben den drei Singulets des Dikations vier Signale, die vom

Hydrolyseprodukt 84 herrühren. Offensichtlich müssen Spuren von Wasser im Lösungsmittel die Hydrolyse von 77 unter Eliminierung einer Dimethylaminogruppe zu einem Cyclobutenylium-kation 84 bewirkt haben. 84 ist sowohl als Perchlorat als auch als Hexachloroantimonat isolierbar (Versuch 43a und b).



Einfacher läßt sich 84 durch Alkylierung aus 82 gewinnen. Dabei wird erwartungsgemäß nicht die Carbonyl- sondern die Thiovinamidfunktion alkyliert.



Das ^1H -NMR-Spektrum von 84 zeigt die schon oben erwähnten vier Singulets der Dimethylamino- und Methylthiopronen im Verhältnis 3:3:3:3 (Abb. 32, S. 76)

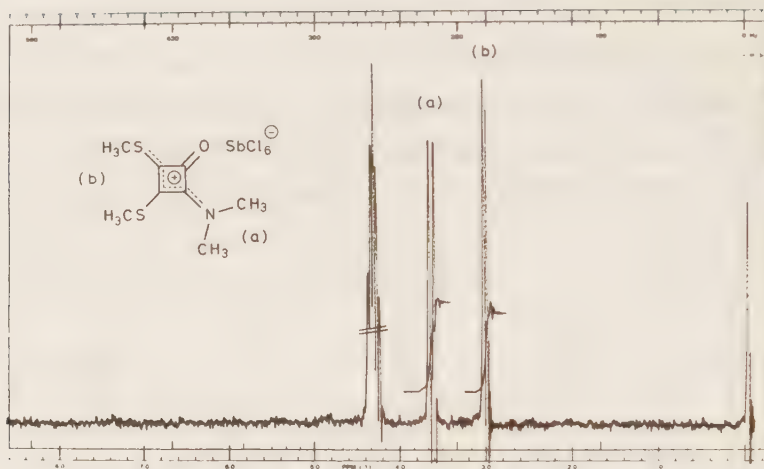


Abb. 32: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 84 in CD_3NO_2

Das IR-Spektrum von 84 zeigt eine Carbonylbande bei 1722 cm^{-1} sowie die C=N-Schwingung bei 1699 cm^{-1} (Abb. 33).

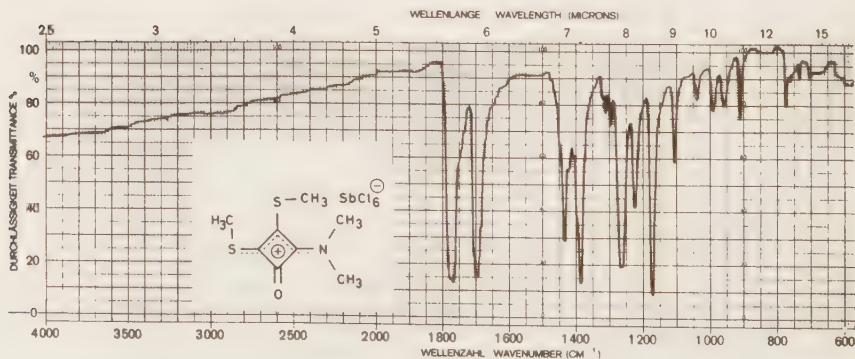
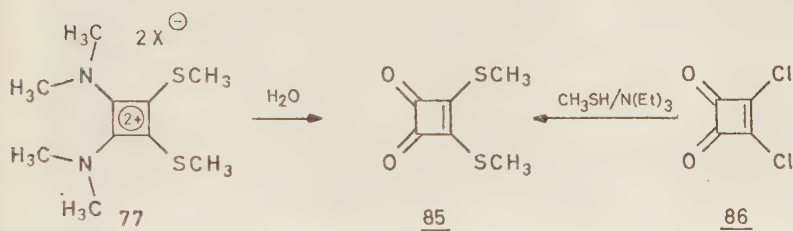


Abb. 33: IR-Spektrum (KBr) von 84

Hydrolysiert man das Cyclobutendiylum-dikation 77 mit einem Überschuß Wasser, so läßt sich 84 nicht isolieren. Stattdessen entsteht unter Eliminierung beider Dimethylaminogruppen der bis dahin unbekannte QS-dithiolester 85 (Versuch 44)



85 wird daneben auch aus dem QS-dichlorid (86)⁵⁴⁾ und Methylmercaptan erhalten (Versuch 45a). Ein aromatischer QS-dithiolester 85b läßt sich analog durch Umsetzung von 86 mit Thiophenol herstellen (Versuch 45b).

Der QS-dithiolester 85 ist eine gut kristallisierende, schwach hellgelbliche, nichthygroskopische Substanz mit dem Schmelzpunkt : 130°C. Sein ¹H-NMR-Spektrum in CD₃NO₂ zeigt ein Singulett bei δ = 2.9 ppm für die Methylthio-
protonen. Die Ringkohlenstoffatome kommen im ¹³C-NMR-Spektrum bei δ = 191.7 und 188.6 ppm zur Resonanz. Die Aufnahme eines "gated" entkoppelten Spektrums zeigt klar, daß das feldtiefere Signal dem Carbonyl-¹³C-atom zuzuordnen ist.

Das IR-Spektrum von 85 zeigt nur wenige Banden. Auffallend ist, daß neben einer starken überlagerten Bande zwü-

schen 1800 und 1700 cm^{-1} zwei weitere, starke Absorptionen bei 1430 und 1150 cm^{-1} auftreten (Abb. 34).

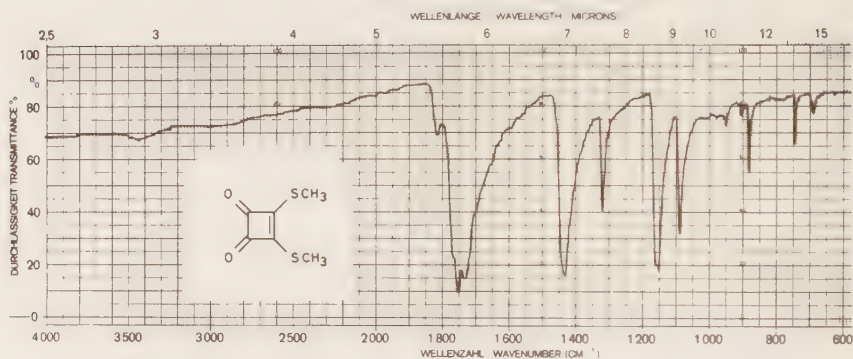
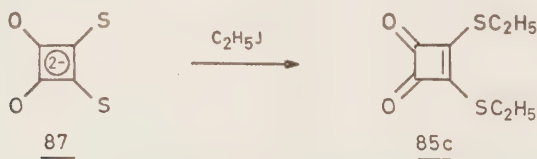
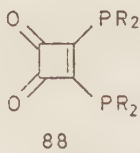


Abb. 34: IR-Spektrum (KBr) von 85

D. EGGERDING und R. WEST, die unabhängig von uns durch Alkylierung des gemischten Oxo-thioxokohlenstoffs 87 mit Äthyl-iodid zu dem QS-dithiolester 85c gelangten⁵⁵⁾, ordneten die Banden bei 1430 bzw. 1150 cm^{-1} einer ν -Cyclobutenschwingung zu, die offenbar nur bei Substituenten aus der 3. Periode des PSE an der Doppelbindung auftreten soll.

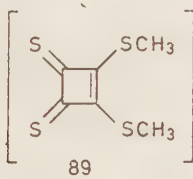


Die Zuordnung stammt ursprünglich von H.J.BECHER und D.FENSKE⁵⁶⁾, die die gleichen Phänomene bei der Verbindung 88 fanden.



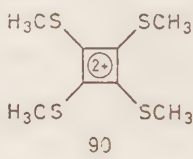
7.5.2. Sulphydrolyse

Die Sulphydrolyse von 77 führt zu einem in Lösung tiefroten Sulphydrolyseprodukt, das sich bislang der Reindarstellung entzog. Möglicherweise handelt es sich dabei um den Tetra-thio-qs-ester 89, der sehr zu Polymerisationen neigt²⁹⁾ und bisher nicht hergestellt werden konnte.

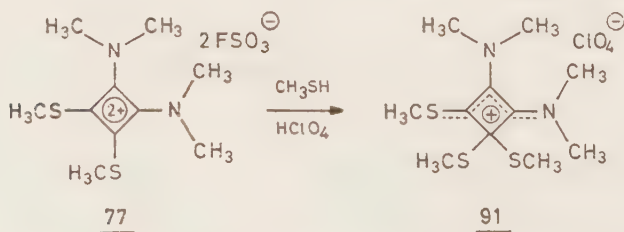


7.5.3. Umsetzung des Dikations 77 mit Methylmercaptan

Die Hydrolyse von 77 verläuft glatt unter Eliminierung einer oder beider Dimethylaminogruppen. Es lag daher nahe, durch Umsetzung von 77 mit Methylmercaptan zu versuchen, die Dimethylaminogruppen durch Methylthiogruppen zu verdrängen, um zum Cyclobutendiylum-dikation 90 zu gelangen.



Reaktionsprodukt ist jedoch nicht 90, sondern das Cyclobutenylium-kation 91. Methylmercaptan reagiert mit 77 also völlig anders als Wasser, indem es sich unter Bildung eines Methylthioketals an das Dikation addiert (Versuch 46).



Die Struktur von 91 wird durch das ^1H -NMR-Spektrum belegt (Abb. 35).

Interessant schien in diesem Zusammenhang die Frage, wie sich 77 bei der Aminolyse beispielsweise gegenüber Methylamin oder Dimethylamin verhält. Doch ließen sich aus der Umsetzung

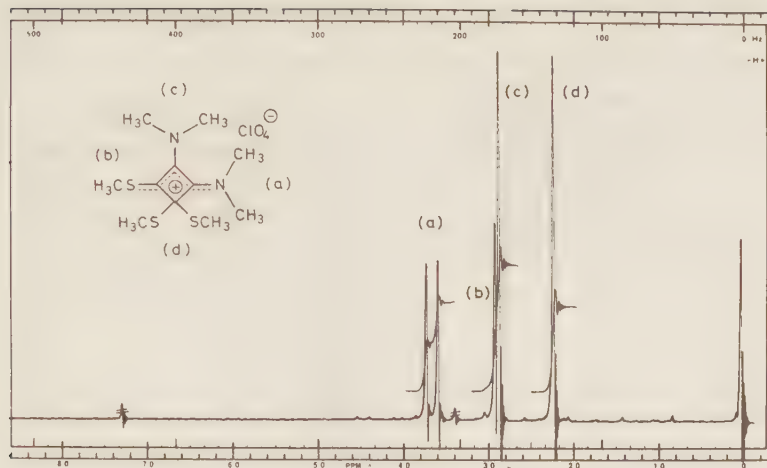
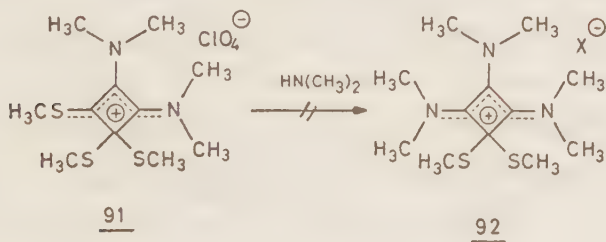


Abb. 35: ^1H -NMR-Spektrum von 91 in CDCl_3

keine definierten Reaktionsprodukte gewinnen. Deswegen wurde untersucht, ob es möglich ist, in 91 weitere Aminfunktionen unter Bildung von 92 einzuführen. Dazu wurde eine Lösung von 91 mit Dimethylamin versetzt, aus der sich gelbe, in polaren Lösungsmitteln lösliche Kristalle gewinnen ließen (Versuch 47).



Der angenommenen Struktur 92 widersprechen neben der Analyse die spektroskopischen Daten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein SCH_3 -Signal und ein Proton mehr, als für 92 zu erwarten wäre (Abb. 36).

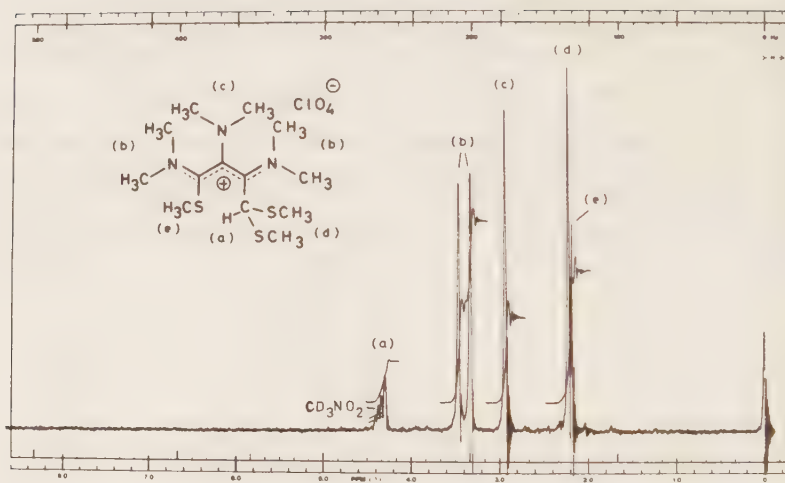
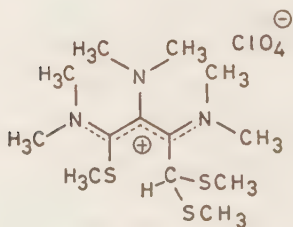
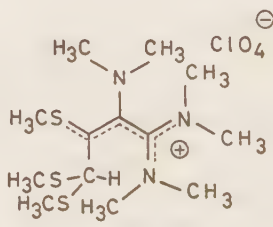


Abb. 36: ^1H -NMR-Spektrum von 92b in CD_3NO_2

Aus den Daten des ^1H -NMR-Spektrums geht hervor, daß bei der Aminolyse von 91 unter Addition von Dimethylamin Ringöffnung eintritt. Je nachdem, an welchem C-Atom von 91 das Amin angreift, sind für das Reaktionsprodukt zwei Strukturen 92b oder 92c denkbar.



92b



92c

Eine eindeutige Zuordnung zugunsten des substituierten Vinamidinium-kations 92b erbrachte die Aufnahme eines

^{13}C -NMR-Spektrums (Abb. 36b). Das Spektrum zeigt die drei sp^2 -C-Atome 2,3 und 4 bei $\delta = 168.1$, 137.3 und 124.5 ppm. C-Atom 1 kommt bei $\delta = 60.9$ ppm zur Resonanz und erscheint in dem komplexen Signal des Lösungsmittels. Die Zuordnungen können Abb. 36b entnommen werden.*)

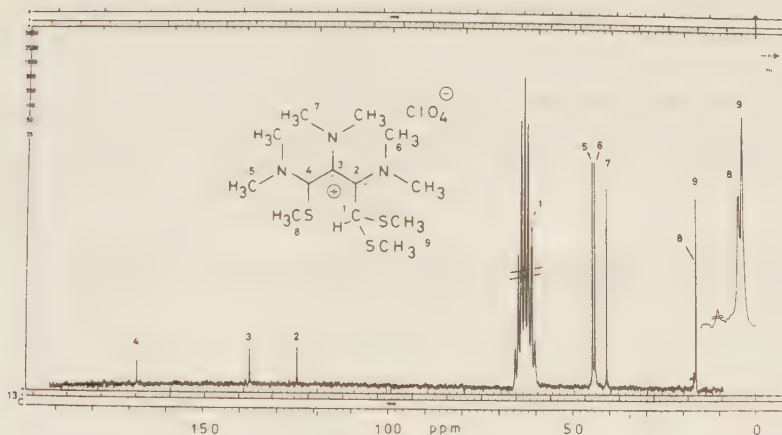


Abb. 36b: ^{13}C -NMR-Spektrum von 92b in CD_3NO_2 (25 MHz)

Im "gated" entkoppelten Spektrum (Abb. 36c) ist das Signal des sp^3 -Kohlenstoffs zu einem Dublett aufgespalten, welches durch weitere Kopplung mit den SCH_3 -Protonen als Heptett erscheint. Von diesem Dublett, das von einer Kopplung mit dem einzelnen Proton herrührt, ist nur eine Hälfte im Spektrum deutlich sichtbar. Der zweite Teil des Signals liegt unter den Resonanzen des Lösungsmittels verborgen.

*) Herrn Dr. R. Matusch sind wir für die getroffenen Zuordnungen sehr zu Dank verpflichtet.

C-2 wird durch Kopplung mit dem benachbarten Proton zu einem Dublett aufgespalten und kann, da die weiteren Kopplungen demgegenüber etwas zurücktreten, auf diese Weise leicht identifiziert werden. Die Dimethylaminfunktion am C-3 sollte dessen Signal zu einem Heptett aufspalten, wie das gedehnte Signal bestätigt. Folgerichtig müßte dann C-4 durch Kopplung mit den Dimethylamino- und Methylthio-protonen am stärksten aufspalten, was man in Abb. 36c auch findet.

Die Alternativstruktur 92c dürfte damit ausgeschlossen sein.

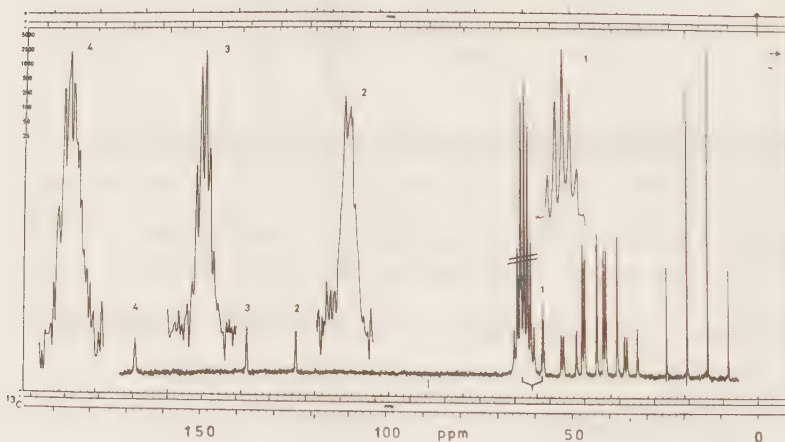
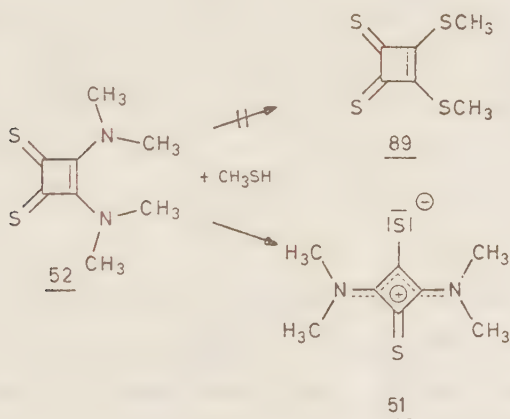


Abb. 36c: ^{13}C -NMR-Spektrum "gated decoupling" von 92b
in CD_3NO_2 . Dehnung: 10 Hz/ cm. (25 MHz)

8. Umsetzungen von 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(52)
mit Methylmercaptan

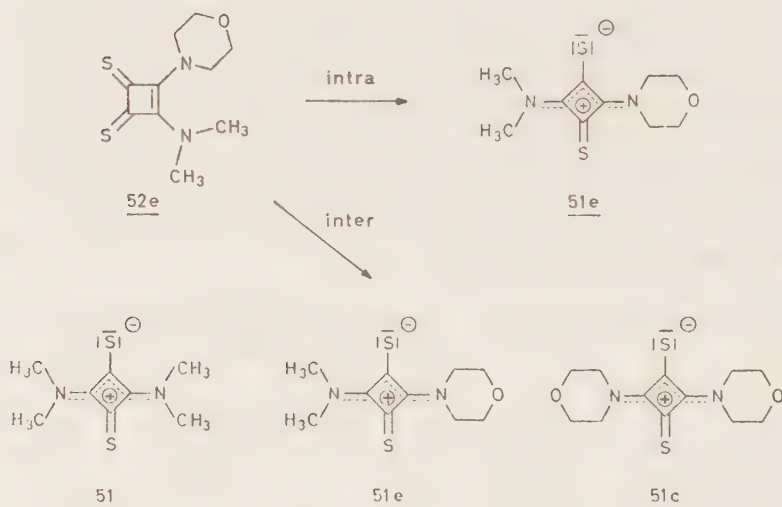
Experimente zur Synthese des Tetrathio-qs-esters 89 durch Sulfhydrolyse des Dikations 77 verliefen erfolglos. Als Alternative bot sich an, 52 durch Umsetzung mit Methylmercaptan in 89 zu überführen. Hierzu wurde 52 mit Methylmercaptan in Acetonitril 1 h im Autoklaven auf 100°C erhitzt. Überraschenderweise erhält man nicht 89, sondern in nahezu quantitativer Ausbeute das zu 52 konstitutionsisomere 1,3-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(51) (Versuch 48).



8.1. Kreuzungsexperimente

Diese unerwartete Umlagerungsreaktion, bei der Methylmercaptan als katalysierendes Reagenz fungiert, warf die Frage auf, ob die beobachtete Wanderung beispielsweise der Aminfunktionen intra- oder intermolekular verläuft. Zur Lösung dieses Problems wurde zunächst ein unsymmetrisch substituiertes 1,2-Dithio-qs-bisamid 52e hergestellt und unter der

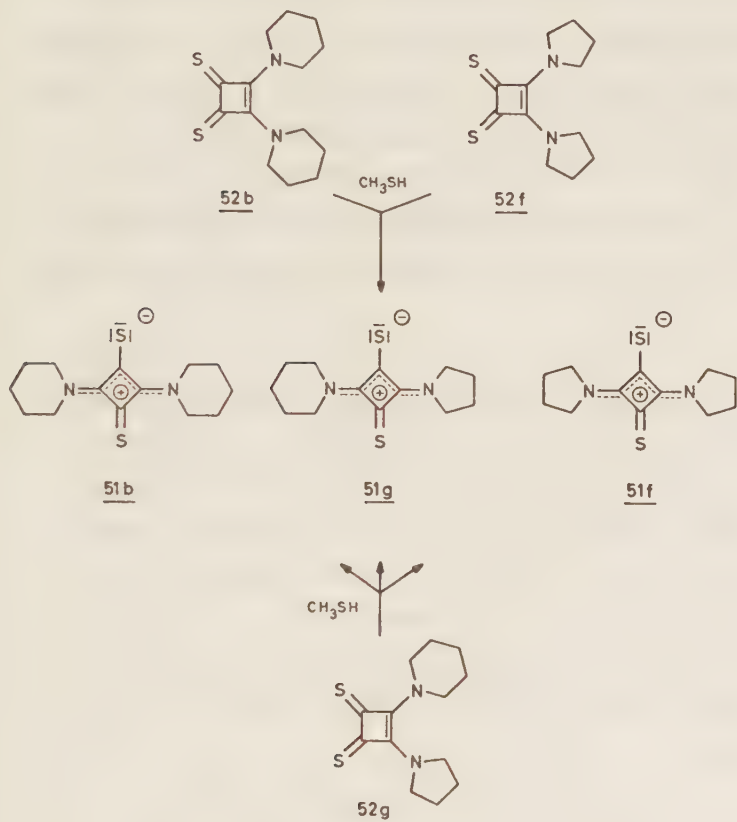
Katalyse von Methylmercaptan umgelagert. Bei intramolekularem Verlauf war als einziges Reaktionsprodukt lediglich das unsymmetrisch substituierte Umlagerungsprodukt 51e zu erwarten.



Im anderen Fall sollten neben dem unsymmetrischen 51e die zwei symmetrischen Kreuzungsprodukte 51 und 51c entstehen. Tatsächlich findet man drei Reaktionsprodukte, die nach schichtchromatographischer Trennung als 51, 51e sowie 51c identifiziert werden konnten (Versuch 49).

Im zweiten Kreuzungsexperiment wurden zwei verschiedene, wenngleich nahe verwandte 1,2-Dithio-qs-bisamide, nämlich das 1,2-Dithio-qs-bis(piperidid) (52b) und das -bis(pyrrolidid) 52f in äquimolaren Konzentrationen in derselben Lösung, einer Mischung aus Acetonitril und Methylmercaptan, umgesetzt (Versuch 50).

Auch hier ließen sich wiederum drei Reaktionsprodukte nachweisen.



Neben den zwei symmetrischen Thioamiden **51b** und **51f** findet man auch das Kreuzungsprodukt **51g**, womit der intermolekulare Verlauf zumindest unter den hier angewandten Bedingungen eindeutig bewiesen ist. Ein nach Versuch 49 mit **52g** ausgeführtes Kreuzungsexperiment führte gleichermaßen zu den drei Produkten **51b**, **51g** und **51f** (Versuch 51).

Offen bleibt natürlich, ob nicht inter- und intramolekulare Reaktion nebeneinander ablaufen und ob die Schwefelatome nicht möglicherweise ihren Platz intramolekular wechseln. ein ebenfalls denkbarer Aminaustausch zwischen zwei verschiedenen 1,3-Dithio-qs-bisamiden, der ebenfalls zu einem Kreuzungsprodukt führen könnte, ließ sich durch Umsetzung von 51b und 51f unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie in Versuch 50 beschrieben, ausschließen. Bei diesem Experiment ließ sich das Kreuzungsprodukt 51g nicht nachweisen (Versuch 52).

Die Frage, ob sowohl der Amin- als auch der Schwefelaustausch intermolekular verlaufen, läßt sich anhand der durchgeführten Kreuzungsexperimente nicht klären. Zur Beantwortung dieser Frage könnten radioaktiv markierte Edukte umgelagert werden. Dabei würden bei einer doppelt intermolekularen Umlagerung neun Produkte erhalten, während bei einer nur einmal intermolekular verlaufenden Reaktion drei Produkte resultierten. Die Klärung dieser noch offenen, weitaus schwierigeren Fragen muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

8.2. Die Rolle des Methylmercaptans als Katalysator der Umlagerung

Eine genaue Untersuchung der Umlagerung von 52 mit Methylmercaptan zu 51 sollte Aufschluß über den Reaktionsablauf geben. Dazu wurde die Suspension von 52 in Dichlormethan mit einem Überschuß Methylmercaptan versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 1 h läßt sich aus der klaren Lösung eine hellgelbe Substanz ausfällen, der nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Struktur 93 zukommen sollte (Versuch 53) (Abb. 37).

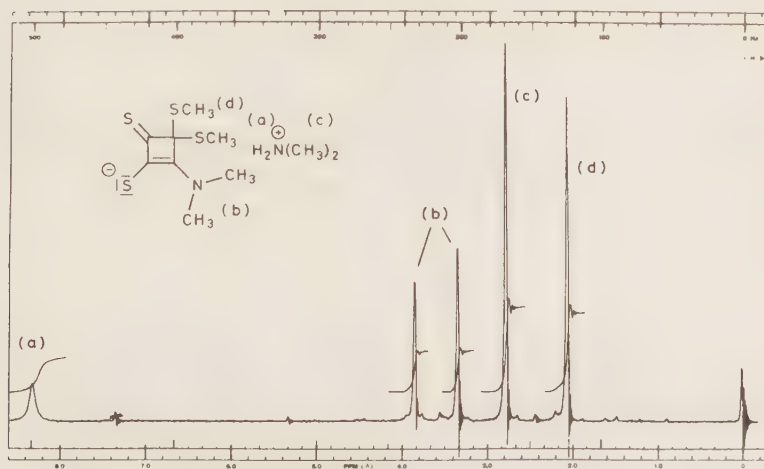
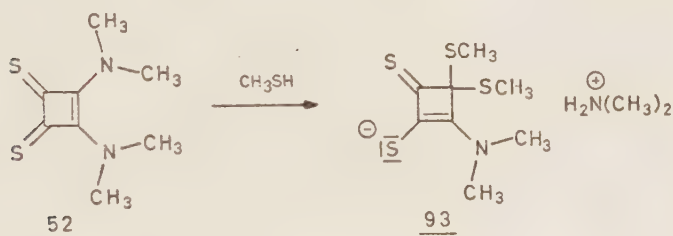
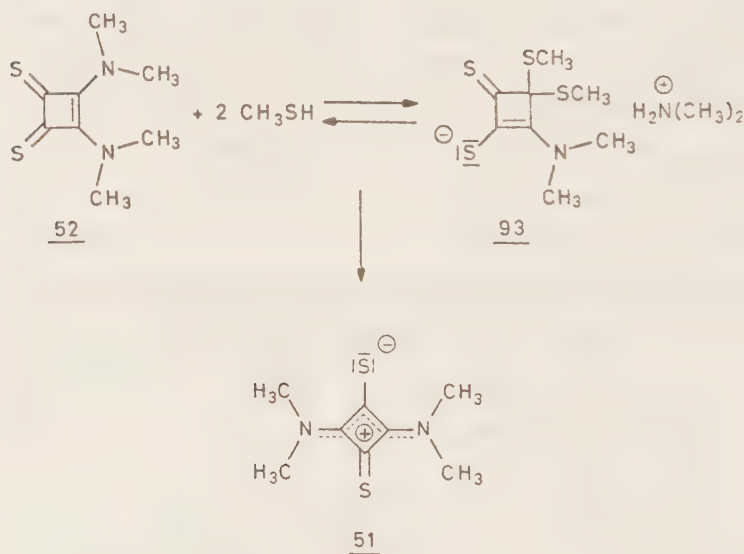


Abb. 37: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 93 in CDCl_3

Läßt man eine Lösung von 93 in CDCl_3 oder CHCl_3 eine Weile stehen, so scheiden sich gelbe Kristalle ab, die als 52 identifiziert werden können. Nach Abfiltrieren von 52 läßt sich im Filtrat $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch daneben auch 51 nachweisen, das sich durch ein Singulett bei $\delta = 3.74$ ppm zu erkennen gibt (Versuch 54).

Anhand des spektroskopisch verfolgten Reaktionsablaufs erhält man Hinweise, daß 52 und 93 miteinander im Gleichgewicht stehen, und daß aus 93 in einer kinetisch gesteuerten Reaktion 51 entsteht.



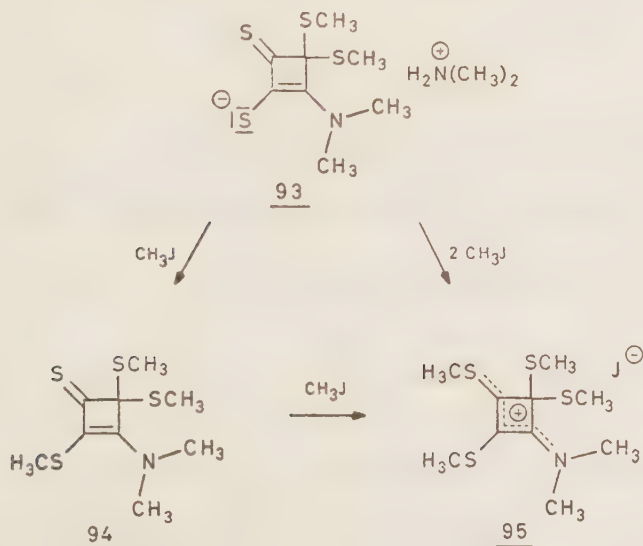
Da die Reaktion $\text{52} \rightleftharpoons \text{93}$ reversibel ist, wird nach und nach, insbesondere durch Zuführung von Energie (Versuch 48), das thermodynamisch kontrollierte Produkt 51 gebildet. Daß man

das kinetische Produkt 52 in geringer Ausbeute isolieren kann, verdankt man sicher der Schwerlöslichkeit von 52 in Chloroform.

Aus den angeführten Beobachtungen wird verständlich, daß sich 93 durch Umkristallisation nicht analysenrein darstellen läßt. Es fällt aber bei der Reaktion von 52 mit Methylmercaptan schon so sauber an, daß Schwefel- und Stickstoffgehalt mit den berechneten Werten übereinstimmen.

8.3. Alkylierungen von 93

Aus 93 lassen sich weitere Verbindungen herstellen, die dessen Struktur bestätigen. So läßt sich 93 glatt innerhalb weniger Minuten zu 94 methylieren (Versuch 55). Mit einem Überschuß an Methyljodid wird 94 zu 95 alkyliert, eine Reaktion, die nach etwa 5 h vollständig abgelaufen ist (Versuch 56).



8.4. Spektroskopische Beschreibung von 94 und 95

Das Massenspektrum von 94 zeigt den erwarteten Molpeak $m/e = 265$ (M^+).

Der glatte Verlauf der Reaktion 94 $\rightarrow$ 95 deutet das Vorhandensein der vinylogenen Thioamidfunktion an, die sich auch schon durch ihre gelbe Farbe verrät. Diese verdankt sie der Absorption bei 352 nm ($\log \epsilon = 4.38$; $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang), sowie dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 428 nm ($\log \epsilon = 2.59$).

Die Struktur von 94 wird zudem durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 38) und das IR-Spektrum belegt.

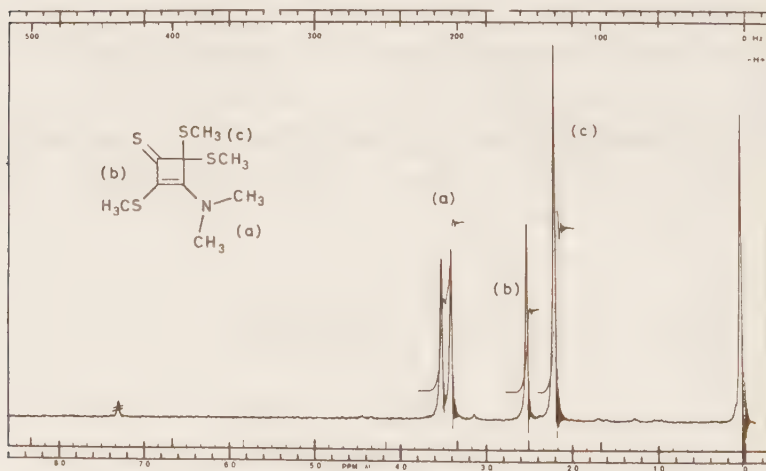


Abb. 38: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 94 in CDCl_3

Vergleicht man die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 94 und 82 (Abb. 39) miteinander, so fällt die unterschiedliche Lage der S-CH_3 -Signale bei nahezu gleicher chemischer Verschiebung der $\text{N(CH}_3)_2$ -Protonen auf. Dies läßt sich auf die in 94 nicht mehr mögliche Konjugation der S-CH_3 -Gruppe mit dem Thioketal zurückführen.

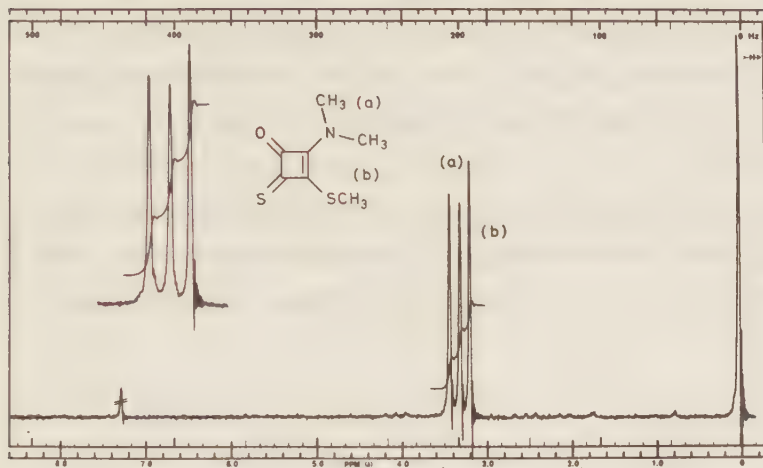


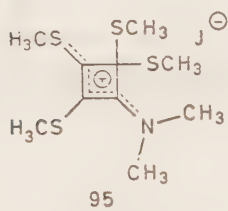
Abb. 39: ^1H -NMR-Spektrum von 82 in CDCl_3

Tab. 10: Charakteristische IR-Absorptionen vinyloger Vierring-thioamide

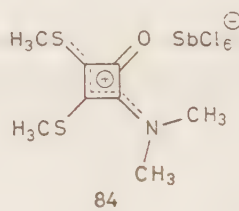
<chem>CN(C)C1=C(S)C(=O)S1</chem> <u>96</u>	$\nu \text{C}=\text{N} \left[\text{cm}^{-1} \right]$ 1634 (29)	<chem>CN(C)C1=C(S)C(=O)SC1</chem> <u>93</u>	$\nu \text{C}=\text{N} \left[\text{cm}^{-1} \right]$ 1640
<chem>CN(C)C1=C(S)C(=O)SC1</chem> <u>82</u>	1665	<chem>CN(C)C1=C(S)C(=O)SC1</chem> <u>94</u>	1662
<chem>CN(C)C1=C(S)C(=O)SC1OC(=O)C</chem> <u>49</u>	1678	<chem>CN(C)C1=C(S)C(=O)SC1Cl</chem> <u>97</u>	1700 (57)

Die IR-Spektren von 94 und 82 (Abb. 31, S. 73 und Tab. 10, S. 91) zeigen beide die starke Bande der exocyclischen C=N-Doppelbindung um 1660 cm^{-1} , wie sie für QS-derivate mit einer vinylogen Thioamidfunktion charakteristisch ist.

Die Alkylierung von 94 und 82 führt zu den Produkten 95 und 84, deren VC=N-Absorptionen verständlicherweise bei höheren Wellenzahlen registriert werden (Abb. 40 und Abb. 33, S. 76).



$$\nu \text{C}=\text{N} = 1696\text{ cm}^{-1}$$



$$\nu \text{C}=\text{N} = 1699\text{ cm}^{-1}$$

$$\nu \text{C}=\text{O} = 1772\text{ cm}^{-1}$$

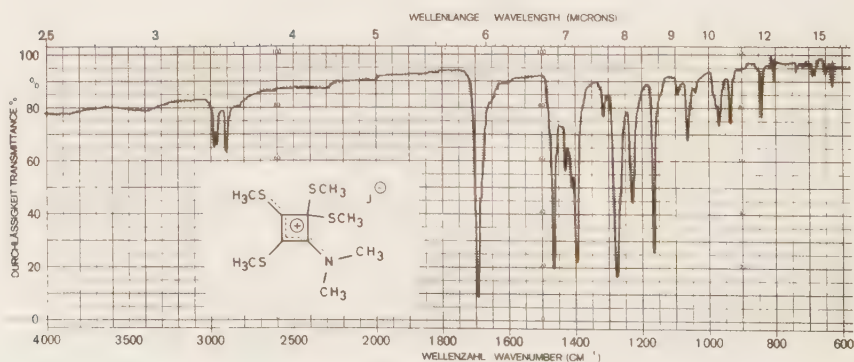
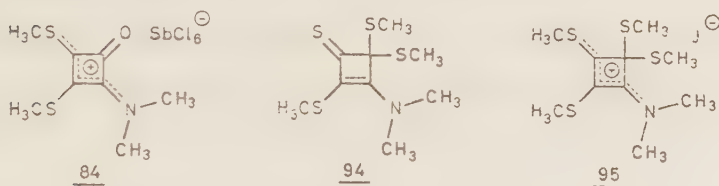


Abb. 40: IR-Spektrum (KBr) von 95

Die beobachtete Verschiebung um 30 cm^{-1} in den alkylierten Verbindungen 95 und 84 spricht für einen höheren C=N-Doppelbindungsanteil in den Salzen, der vergleichbar ist mit dem der alkylierten Dithio-qs-bisamide 76 und 77 (vgl. Tab. 9, S. 76).

Der Einfluß der positiven Ladung wird besonders deutlich im ^1H -NMR-Spektrum von 95 (Abb. 41), bei dem die zwei Singulets der Dimethylaminoprotonen gegenüber 94 um fast 0.5 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. (vgl. Abb. 38, S. 90).



Da die Nachbargruppeneffekte in beiden Verbindungen sonst gleich sind, kann die relative Verschiebung als Maß für die Entschirmung der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen gewertet werden.

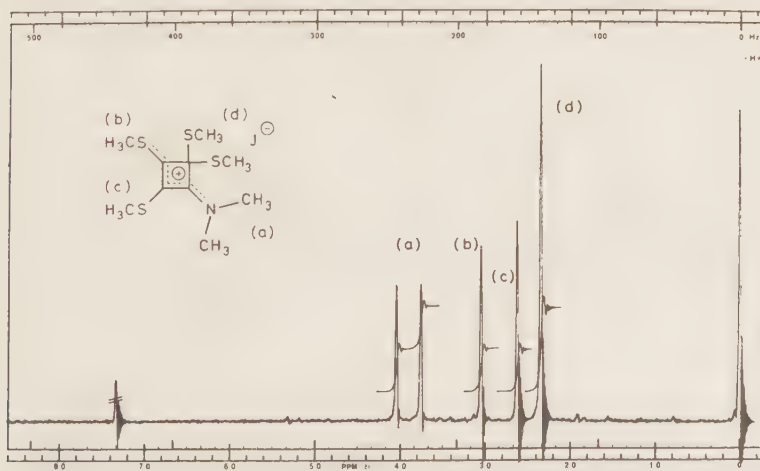
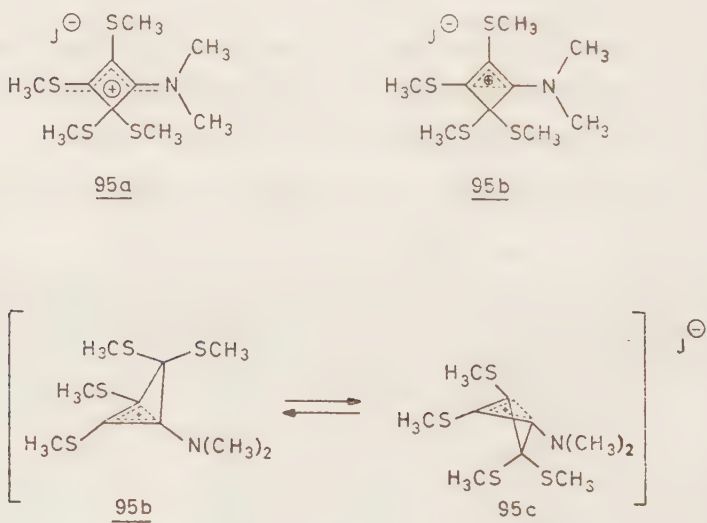


Abb. 41: ^1H -NMR-Spektrum von 95 in CDCl_3

Die um 0.4 ppm unterschiedliche chemische Verschiebung der SCH_3 -Signale (b) und (c) von 95 - vergleichsweise dazu liegen die Signale dieser SCH_3 -Protonen bei 84 nur 0.03 ppm auseinander (Abb. 32, S. 76 (b)) - wird durch die Einführung des sp^2 -Zentrums in 95 bewirkt, das gegenüber 84 nur noch ein vinyloges System, die alkylierte Thioamidfunktion, aufweist (vgl. 94 und 82, S. 90/91).

Ob 95 im Sinne von 95a als heteroatomsubstituiertes Allylkation oder im Sinne von 95b,c als homoaromatisches Cyclopropenylum-kation aufzufassen ist ⁵³⁾, sollte die Aufnahme eines ^1H -NMR-Tieftemperaturspektrums zeigen. 95b dürfte nicht eben sein und im dynamischen Gleichgewicht stehen mit 95c.



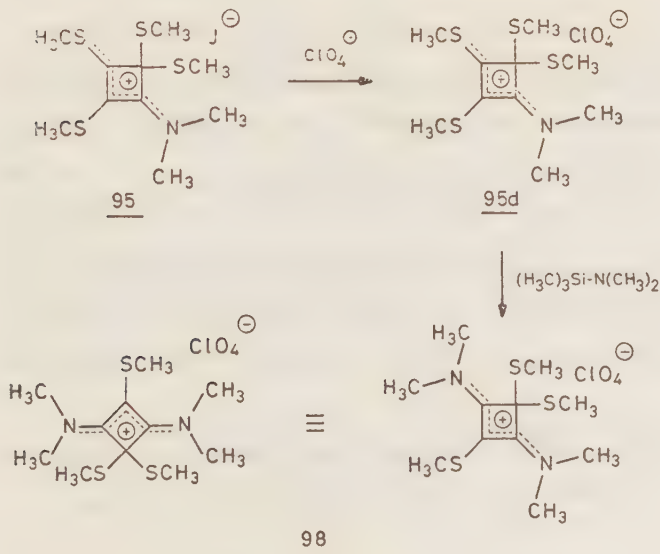
Durch starkes Abkühlen sollte es möglich sein, das Gleichgewicht 95b $\rightleftharpoons$ 95c einzufrieren. Damit wären die SCH_3 -Protonen des Thioketals magnetisch nicht mehr äquivalent und sollten

bei unterschiedlichen Feldstärken zur Resonanz kommen. Wegen der günstigen Löslichkeitseigenschaften von 95 konnte das ^1H -NMR-Spektrum bis -60°C registriert werden; es zeigte sich jedoch keine Veränderung der Signale, die auf eine 1,3-binde Wechselwirkung im Sinne einer homoaromatischen Stabilisierung von 95 hätte hinweisen können.

8.5. Umsetzung von 95 mit Nucleophilen

8.5.1. Aminolyse

95 läßt sich aus Wasser unzersetzt umkristallisieren. Auf diese Weise kann man in wässriger Natriumperchloratlösung das zu 95 analoge Perchlorat herstellen (Versuch 57), das als Ausgangsprodukt dient, um eine zweite Dimethylaminofunktion in das Molekül einzuführen (Versuch 58). Man erhält, wie im Formelschema dargestellt, das Vinamidiniumsalz 98.



98 ist ein Konstitutionsisomeres zu dem Methylthiolyseprodukt 91 des Cyclobutendylium-dikations 77.

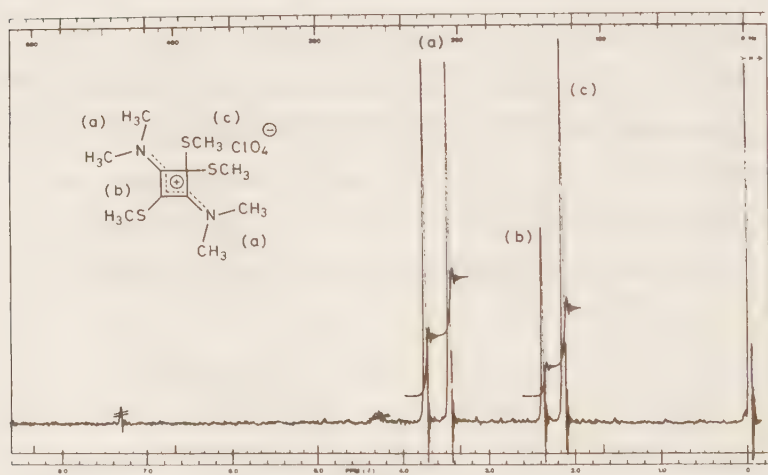
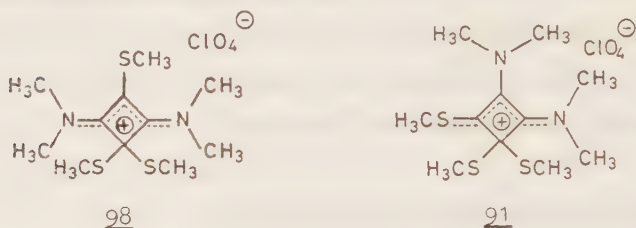
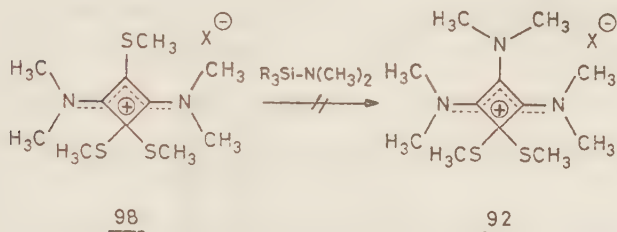


Abb. 42: ^1H -NMR-Spektrum von 98 in $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CDCl}_3$

Der Versuch, aus 98 mit Trimethylsilyl-dimethylamin zu 92 zu gelangen, schlug fehl. Auch nach mehrstündigem Erhitzen in Nitromethan ließ sich die Methylthiogruppe so nicht austauschen.

Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich lediglich die Signale von 98 wieder (Abb. 42). Dies spricht für eine relativ hohe

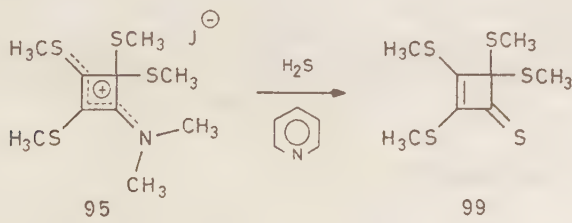
Elektronendichte am β -C-Atom, wie sie für Vinamidiniumionen charakteristisch ist²⁵⁾. Diese hohe Elektronendichte am C_4 relativ zu $C_{1/3}$ wird besonders deutlich im ^{13}C -NMR-Spektrum von 98: $^{13}\text{C}_{1/3}$: $\delta = 169.5 \text{ ppm}$
 $^{13}\text{C}_4$: $\delta = 102.7 \text{ ppm}$



Die hohe Elektronendichte am C_4 vergleichsweise zu $C_{1/3}$ zeigt, daß man eine homoaromatische Stabilisierung (vgl. 95b, S.94) für 98 ausschließen kann.

8.5.2. Sulphydrolyse

Bei dem Versuch, 95 mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pyridin der Sulphydrolyse zu unterwerfen, fiel sofort die intensiv rote Färbung der Lösung des Reaktionsansatzes auf. Daraus ließen sich in 85 proz. Ausbeute tiefrote Kristalle gewinnen, die nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 61°C schmolzen. Bei diesen Kristallen handelt es sich um das Thiokeetal 99 des bisher unbekannten Tetrathio-qs-dimethylesters (89) (Versuch 59).



Das ^1H -NMR-Spektrum von 99 (Abb. 43) zeigt drei Singulets für die SCH_3 -Protonen mit den relativen Intensitäten 1:1:2.

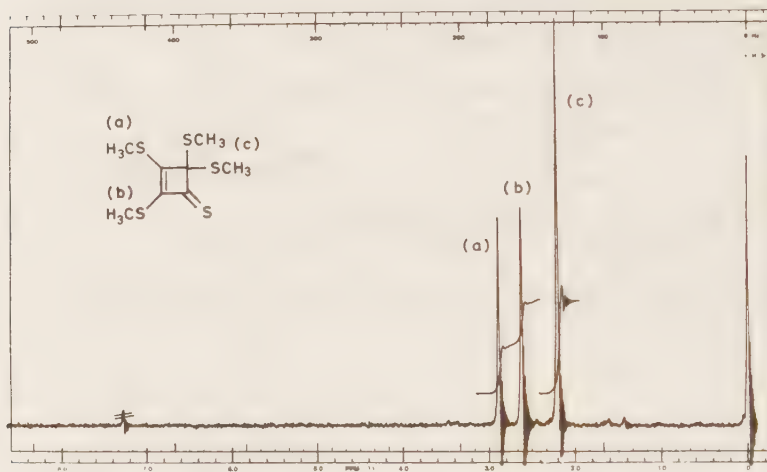


Abb. 43: ^1H -NMR-Spektrum von 99 in CDCl_3

Das IR-Spektrum von 99 (Abb. 44) wird durch eine intensive Bande bei 1272 cm^{-1} beherrscht, die der V C=S -Schwingung zugeordnet werden könnte.

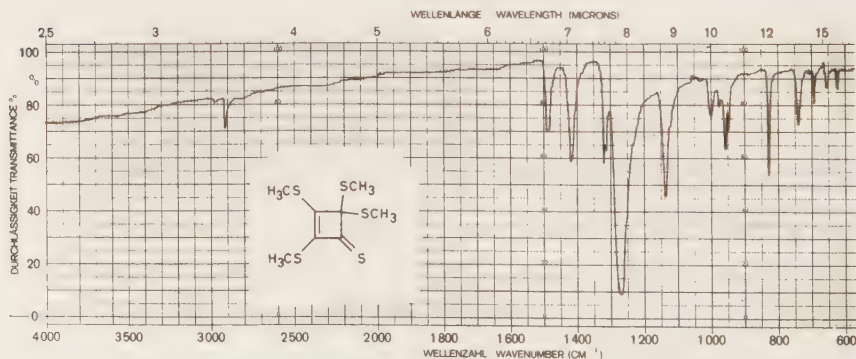
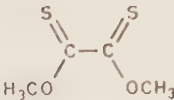
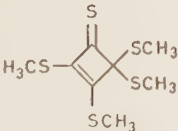
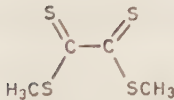
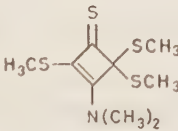
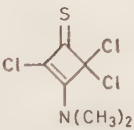


Abb. 44: IR-Spektrum (KBr) von 99

Oberhalb 1500 cm^{-1} ist das Spektrum frei von Banden. Die zwei nächst intensiven Absorptionen werden bei 1420 und 1140 cm^{-1} registriert und können auch hier der ν -Cyclobutenschwingung zugeordnet werden^{55,56}).

Die Zuordnung der C=S-Bande bereitet trotz der bei 1272 cm^{-1} gelegenen und ins Auge springenden Absorptionsbande einige Schwierigkeiten. Die von K.HARTKE der C=S-Gruppe zugeordneten IR-Banden der Dithio- bzw. Tetrathiooxalsäuredimethylester 100 bzw. 101 sind u.a. in Tab. 11 aufgeführt.

Tab. 11: ν C=S-Schwingungen einiger Thiocarbonylverbindungen

$\nu \text{C}=\text{S} \left[\text{cm}^{-1} \right]$		$\nu \text{C}=\text{S} \left[\text{cm}^{-1} \right]$	
 <u>100</u>	1252 1058⁵⁹⁾	 <u>99</u>	1272
 <u>101</u>	1045⁶⁰⁾	 <u>94</u>	1284
 <u>102</u>	1280⁶¹⁾	 <u>97</u>	1315⁵⁷⁾

R.WEISS et al. geben für den Thiodreiecksäure-dithiolester 102⁽⁶¹⁾ (Tab. 11) keine Zuordnung der Banden an. In der Aufzählung: "1430(w), 1280(s), 1140(s) cm^{-1} " findet sich jedoch die Bande bei 1280 cm^{-1} wieder. In Übereinstimmung damit zeigt auch 94 eine intensive Bande bei 1284 cm^{-1} , die bei 97 auch vorhanden ist, hier aber zu 1315 cm^{-1} verschoben registriert wird (Tab. 11).

Das Massenspektrum von 99 zeigt als Basepeak das Molekülion $m/e = 268$ (M^+). Oberhalb 268 lassen sich keine weiteren Peaks finden, insbesondere nicht bei 536 m/e . Dies spricht dafür, daß 99 als Monomeres vorliegt.

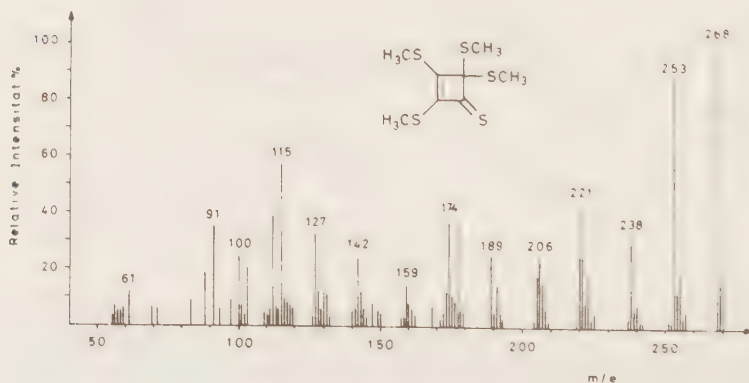
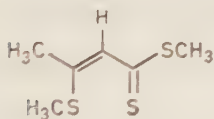


Abb. 45: Massenspektrum von 99

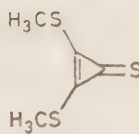
Ein völlig eindeutiges Kriterium für die Anwesenheit eines Thiocarbonylkohlenstoffs in 99 liefert das ¹³C-NMR-Spektrum mit einem Signal bei $\delta = 219.0$ ppm.

Die rote Lösung von 99 in Dichlormethan zeigt drei Absorptionsmaxima bei 274, 395 und 507 nm. Der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang verursacht die Bande bei 507 nm, dessen ϵ -Wert um zwei Zehnerpotenzen unter dem der Bande bei 395 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) liegt.

In Analogie dazu ordnen R.MAYER et al.⁶²⁾ dem ebenfalls tiefroten vinylogenen Dithioester 103 die Absorption bei 496 nm dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu.



103

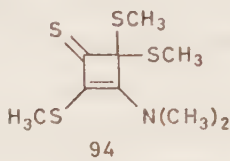


102

R.WEISS et al.⁶¹⁾ geben für den hellbraunen, kristallinen Thiodreiecksäure-dimethylester (102) lediglich eine Bande bei 271 nm ($\log \epsilon = 4.27$), gemessen in Dichlormethan, an. Aus der Intensität der Absorption läßt sich schließen, daß hier nur der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang angegeben ist, der für die hellbraune Färbung von 102 sicher nicht allein verantwortlich gemacht werden kann.

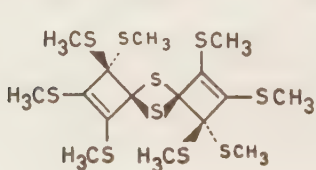
Die einwandfreie Identifizierung des $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges im Elektronenspektrum von 99 bestätigt die Anwesenheit eines Thiocarbonyls. Ein chemischer Konstitutionsbeweis ist durch die Umsetzung von 99 mit Trimethylsilyl-dimethylamin möglich.

Dabei wird in quantitativer Ausbeute 94 erhalten (Versuch 60).

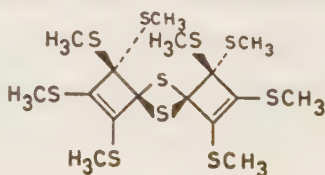


99 erweist sich in Lösung und in Festsubstanz als unbeständig gegenüber Lichteinwirkung. So stellt man schon bei der Registrierung des Elektronenspektrums Veränderungen der Extinktionswerte fest. An Stelle der oben für 99 angegebenen Absorptionsmaxima findet man Banden bei 272 und 322 nm, während eine Absorption im Bereich des $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges nicht mehr feststellbar ist.

Zur Untersuchung dieses Phänomens wurde eine Lösung von 99 in CH_2Cl_2 6 d gerührt. Aus der gelben Lösung ließen sich in etwa 50 proz. Ausbeute hellgelbe Kristalle isolieren, bei denen es sich nach den spektroskopischen Daten um ein Dimeres von 99 handeln muß. Für das Dimere erscheinen folgende Strukturen 104 a bzw. b plausibel (Versuch 61). Auf Grund der vorliegenden spektroskopischen Daten kann nicht zwischen 104a und 104b unterschieden werden.



a



b

104 zeigt im Massenspektrum den erwarteten Molpeak $m/e = 536$. Das Dimere zerfällt zu dem Monomeren 99, dessen Molpeak dementsprechend als Basepeak im MS von 104 bei $m/e = 268$ auftritt. Der weitere Zerfall verläuft dann wie bei 99, wie dessen MS zeigt (Abb. 45 und 46), das mit dem Teilspektrum ab $m/e = 268$ von 104 identisch ist.

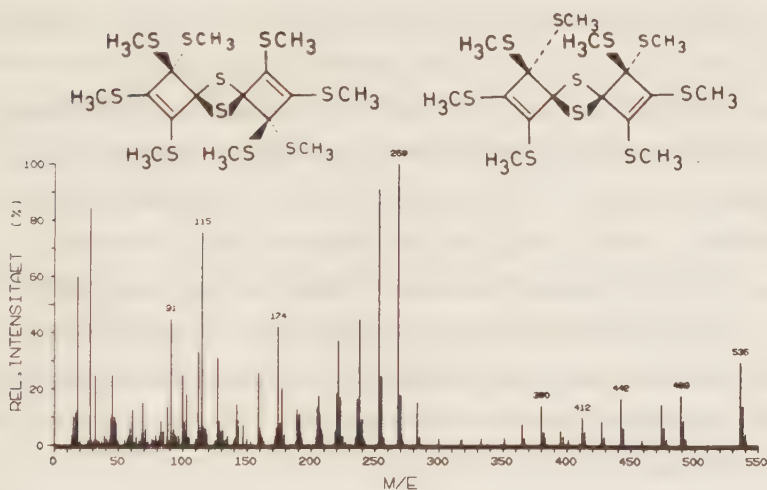


Abb. 46: Massenspektrum von 104

Erwähnenswert ist zudem, daß vergleichsweise zu 99 die der C=S-Schwingung zugeordnete Bande bei 1272 cm^{-1} (Abb. 44) im IR-Spektrum von 104 nicht auftritt. Dies ist ein Indiz für die Richtigkeit unserer Annahme, diese Bande der C=S-Funktion in 99 zuzuordnen. Stattdessen findet sich eine starke Absorption bei 1573 cm^{-1} , die der C=C-Schwingung zugeordnet werden kann.

Zusammenfassung

1. Die Chlorierung sowie die Alkylierung einer Vinamidfunktion von QS-bisamiden führt sowohl in der Reihe der QS-1,2-bisamide als auch der -1,3-Analoga zu isolierbaren, heteroatomsubstituierten Cyclobutenylium-kationen. Diese stellen geeignete Edukte zur Umsetzung mit verschiedenen Nucleophilen, wie Wasser, Schwefelwasserstoff, Aminen, und CH-aziden Verbindungen dar. Dabei reagieren die durch Chlorierung oder Alkylierung aktivierten QS-1,2-bisamide mit der Mehrzahl der Nucleophile unter Austausch der Viniminiumchlorid- bzw. alkylierten Viniminoätherfunktion zu Vinamidiniumionen, Vinamidinen, Thioxonolen und Bis(dicyanomethyliden)-Verbindungen. In der Reihe der QS-1,3-bisamide wird im Falle des chlorierten QS-1,3-bisamids das Chloratom gegen Sauerstoff, Schwefel oder Amin ausgetauscht. In beiden isomeren QS-bisamiden wird die nach der Aktivierung einer Vinamidfunktion verbleibende zweite Vinamidgruppe weder durch Elektrophile, noch durch Nucleophile angegriffen.
2. Ein geeigneter Syntheseweg zu QS-1,2- und -1,3-bis(sulfonylamidinen) ist die stufenweise Umsetzung von QS-bisamiden mit verschiedenen Sulfonylisocyanaten. Dabei entstehen QS-1,2- und -1,3-mono(sulfonylamidine), die sich mit überschüssigem Sulfonylisocyanat zu den 1,2- und 1,3-Isomeren der QS-bis(sulfonylamidine) umsetzen lassen. Die Dithioanaloga der QS-bisamide reagieren direkt mit Sulfonylisocyanaten zu den QS-bis(sulfonylamidinen).

Alkylierungsversuche führten nicht zu entsprechenden Cyclobutendylium-dikationen.

3. QS-1,2-bis(sulfonylamidine) reagieren mit Wasser je nach saurer oder basischer Katalyse unter Hydrolyse einer oder beider Aminfunktionen; die Sulfonyliminogruppe wird nicht angegriffen. Die Sulfhydrolyse führt zu mehreren Produkten, unter denen sich der erste, zuerst von K.MANN hergestellte, Thioxokohlenstoff des QS-Systems befindet. Durch Aminolyse erhält man nicht die gewünschten rein aliphatischen oder aromatischen QS-bisamidine, sondern QS-1,3-bis(sulfonylamidine), die durch eine mit Aminaustausch gekoppelte Umlagerung entstehen.
4. QS-1,3-bis(sulfonylamidine) verhalten sich gegenüber Nucleophilen anders als die 1,2-Verbindungen. Hydrolyse führt zur Abspaltung einer Sulfonyliminogruppe unter Rückbildung eines QS-1,3-mono(sulfonylamidins). Durch Sulfhydrolyse gelangt man unter Eliminierung beider Sulfonyliminfunktionen zu 1,3-Dithio-qs-bisamiden. Überraschenderweise verläuft die Aminolyse anders als Hydrolyse und Sulfhydrolyse. Hier wird lediglich Aminaustausch beobachtet.
5. Die Alkylierung der 1,2- und 1,3-isomeren Monothio-qs-bis(dimethylamide) führt zu S-alkylierten Cyclobutenyliumkationen.
6. Alkylierung der 1,2- und 1,3-isomeren Dithio-qs-bis(di-

methyamide) führt im Falle des 1,3-Isomeren lediglich zu einem Cyclobutenylium-monokation. Das 1,2-Isomere kann stufenweise über ein Cyclobutenylium-monokation zum ersten heteroatomsubstituierten, nicht anellierten Cyclobutendylium-dikation alkyliert werden.

Das äußerst hydrolyseempfindliche Dikation läßt sich schrittweise über ein weiteres Cyclobutenylium-kation unter Verdrängung beider Aminofunktionen in einen QS-dithiolester überführen.

7. 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid) läßt sich nach zweifacher Alkylierung zum Dikation entgegen dem glatten Verlauf der Hydrolyse nicht zu dem Tetrathio-qs-ester sulfhydrolysieren. Bei dem Versuch, das Dithioamid mit Methylmercaptan in den Tetrathio-qs-ester zu überführen, wird stattdessen quantitativ das umgelagerte 1,3-Dithio-qs-bis(dimethylamid) erhalten. Diese Tatsache erlaubt es, nach Synthese geeigneter Dithio-qs-bisamide, durch Kreuzungsexperimente einen intermolekularen Umlagerungsmechanismus bezüglich der Wanderung der Aminfunktion zu beweisen.
8. Untersuchungen über die Rolle des Methylmercaptans bei der unter 7. beschriebenen Umlagerung führten zur Isolierung eines Zwischenproduktes, das in einer kinetisch kontrollierten Gleichgewichtsreaktion zum 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid) reagieren kann, in einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion das 1,3-Dithio-qs-bis(dimethylamid) bildet. Diese Reaktionsweise bestätigt den intermoleku-

laren Reaktionsablauf der Umlagerung.

9. Das unter 8. beschriebene Zwischenprodukt der Methylthio-lyse des 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamids) läßt sich stu-fenweise über eine Neutralverbindung durch Alkylierung in ein Cyclobutenylium-kation überführen, das als Ausgangs-produkt zur Synthese eines Tetrathio-qs-dimethylesters dient, bei dem eine Thiocarbonylfunktion thioketalisiert ist. Offensichtlich verhindert die Thioketalfunktion die spontane Polymerisierung. Durch Lichteinwirkung läßt sich der auf Grund seines Thiocarbonylchromophors tiefrote Tetrathioester in ein gelbes Dimer überführen, das sehr wahrscheinlich ein Derivat des Dithietans darstellt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Bemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Linström-Gerät ermittelt und sind unkorrigiert angegeben.

Die IR-Spektren wurden mit den Infrarotspektrophotometern LEITZ-UNICAM SP 200 G und PERKIN-ELMER 521 und 281 registriert. (w = wenig intensiv, m = mittelstark, s = stark)

Die ^1H -NMR-Spektren (60 MHz) wurden mit einem VARIAN T 60-A-Spektrometer aufgenommen. Der Firma NICOLET, Offenbach, danke ich für die zeitweise Überlassung eines TT-7 PFT-Systems für das T 60-A, womit zwei Spektren aufgenommen wurden.

Für Aufnahme und Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren danke ich Herrn Dr. R. Matusch vom Pharmazeutischen Institut der Universität Marburg. Die Spektren wurden mit einem VARIAN XL 100-15 Spektrometer mit NICOLET TT-100-Rechnersystem (20 k-Version) vermessen.

Bei den NMR-Spektren ist die chemische Verschiebung der Signale zu tieferem Feld gegenüber Tetramethylsilan als innerem Standart in ppm angegeben (δ - Skala).

(s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, mc = zentriertes Multiplett)

Die Elektronenspektren wurden mit einem ZEISS-PMQ 3-Photometer gemessen. (sh = Schulter)

Die Massenspektren wurden zum größten Teil mit einem VARIAN MAT CH 5-Gerät des Organisch-chemischen Instituts der TU-Hannover aufgenommen. Zwei Massenspektren wurden mit dem FINNIGAN GCMS-System 1015 D mit MS-Datensystem 6000 des Staatlichen Veterinäruntersuchungsamtes in Hannover von Herrn Dr. Johannes aufgenommen.

Ein ESR-Spektrum wurde von Herrn Hermerschmidt am Institut für Physikalische Chemie der TU-Hannover aufgenommen.

Den aufgeführten Herren und Institutionen möchte ich für die bereitwillige Hilfestellung herzlich danken.

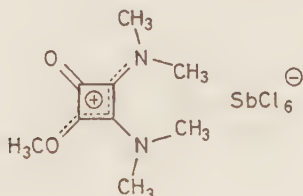
Die Elementaranalysen für die C, H-Werte wurden bei den mikroanalytischen Laboratorien Bernhardt, Elbach und Pascher, Bonn, durchgeführt. Für die N-Analysen benutzten wir das EA 415-0 Verbrennungsteil und den Azotomaten der Firma HERAEUS, Hanau.

Für die präparative Schichtchromatographie wurde Kieselgel PF₂₅₄ der Firma MERCK verwendet.

Frau M. Mayer danke ich für geschickte analytische und experimentelle Mitarbeit.

Herrn A. Rosenthal danke ich für die Mithilfe bei der Anfertigung der Photographien der Spektren.

Versuch 1a: 1,4-Bis(dimethylamino)-3-methoxy-2-oxo-3-cyclo-
butenylium-hexachloroantimonat (28)



840 mg (5 mmol) QS-1,2-bis(dimethylamid) werden in 25 ml abs. Dichlormethan gelöst, mit 570 mg (5 mmol) Fluorschwefelsäuremethylester versetzt und 15 min gerührt. Nach dem Abkühlen auf -30°C werden schnell 1.5 g (5 mmol) Antimon(V)-chlorid, gelöst in 10 ml Dichlormethan, zugetropft. Aus der roten Lösung fallen nach kurzer Zeit Kristalle aus. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und saugt nach kurzer Zeit von den ausgefallenen Kristallen ab. Das Filtrat wird am Rotavapor auf etwa die Hälfte der Flüssigkeitsmenge eingeeengt. Die dabei ausfallenden Kristalle werden abgesaugt und mit den bereits gewonnenen Kristallen vereinigt.

Ausbeute: 2.3 g (89 % d.Th.) Schmp.: 152°C Zers. (Nitromethan)

Analyse: $[\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2]$ SbCl_6 (517.7) Farbe: rotbraun

Ber.: C 20.88 H 2.92 N 5.41

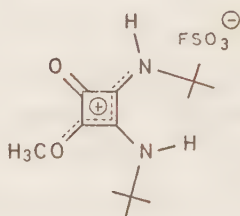
Gef.: C 20.87 H 2.91 N 5.38

UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 276 (4.48), 324 \text{ nm} (4.17)$

IR (KBr): 2940(w), 1808(m), 1678(s), 1590(s), 1510(s),
1380(s), 1205(m), 1049 cm^{-1} (m)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 4.51$ (s, 3H, OCH_3), 3.78 (s, 3H, NCH_3), 3.57
(s, 3H, NCH_3), 3.38 ppm (s, 6H, NCH_3)

Versuch 1b: 1,4-Bis(t-butylamino)-3-methoxy-2-oxo-3-cyclo-
butenylum-fluorosulfat (28b)



Die Suspension von 2.24 g (10 mmol) QS-1,2-bis(t-butylamid) in 50 ml abs. Chloroform wird mit 1.14 g (10 mmol) Fluorschwefelsäuremethylester versetzt und 10 min bis zur klaren Lösung erhitzt. Nach 20 min Abkühlen werden auf Zugabe von 50 ml Äther farblose Kristalle ausgefällt, die abgesaugt werden.

Ausbeute: 2.9 g (86 % d.Th.) Schmp.: 155°C (Chloroform/Äther)

Analyse: $[C_{13}H_{23}N_2O_2]$ FSO_3 (338.4)

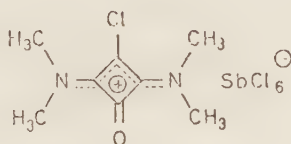
Ber.: C 46.14 H 6.85 N 8.28

Gef.: C 45.70 H 6.67 N 8.19

IR (KBr): 3275(w), 1818(m), 1680(s), 1590(s), 1472(s),
1375(s), 1242(s), 1060 cm^{-1} (s)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 10.65 (m, 1H, NH), 8.5 (m, 1H, NH), 4.57
(s, 3H, OCH_3), 1.61 (s, 9H, $-CH_3$), 1.45 ppm
(s, 9H, $-CH_3$)

Versuch 2: 4-Chloro-1,3-bis(dimethylamino)-2-oxo-3-cyclo-
butenylium-hexachloroantimonat (30)



In die Lösung von 840 mg (5 mmol) QS-1,3-bis(dimethylamid) in 25 ml Dichlormethan wird nach Zugabe von 2 Tropfen Dimethylformamid 2 min Phosgen eingeleitet. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer Lösung von 1.5 g (5 mmol) Antimon(V)-chlorid in 10 ml Dichlormethan versetzt. Die sofort ausfallenden Kristalle werden abgesaugt.

Ausbeute: 2.0 g (77 % d.Th.) Schmp.: 220°C Zers. (Acetonitril)

Analyse: $[C_8H_{12}N_2ClO] SbCl_6$ (522.1) Farbe: gelblich

Ber.: C 18.40 H 2.32 N 5.37

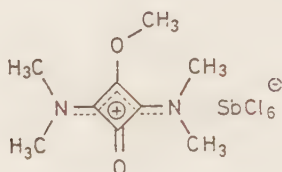
Gef.: C 18.47 H 2.38 N 5.25

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 282 (4.60), 312 nm (sh 4.11)

IR (KBr): 2948(w), 1830(m), 1802(m), 1745(m), 1632(s),
1404(s), 1374(m), 1024 cm^{-1} (m)

1H -NMR (CD_3NO_2): δ = 3.52 ppm (s, NCH_3)

Versuch 3: 1,3-Bis(dimethylamino)-4-methoxy-2-oxo-3-cyclo-
butenylum-hexachloroantimonat (31)



Die Lösung von 840 mg (5 mmol) QS-1,3-bis(dimethylamid) in 25 ml Dichlormethan wird mit 570 mg (5 mmol) Fluorschwefelsäuremethylester versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird auf -30°C abgekühlt und eine Lösung von 1.5 g Antimon(V)-chlorid (5 mmol) in 10 ml Dichlormethan zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und saugt die nach 1 h ausgefallenen Kristalle ab.

Ausbeute: 850 mg (33 % d.Th.) Schmp.: 166°C (Acetonitril)

Analyse: $[\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2]$ SbCl_6 (517.7) Farbe: rotbraun

Ber.: C 20.88 H 2.92 N 5.41

Gef.: C 20.73 H 2.85 N 5.43

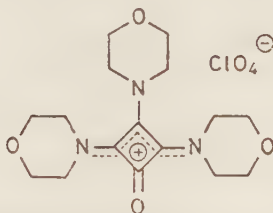
UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 282 (4.51), 304 \text{ nm (sh } 4.46)$

IR (KBr): 2940(w), 1811(m), 1728(s), 1615(s), 1506(s),

1405(s), 1395(s), $1040 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 4.27 (\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3), 3.47 \text{ ppm (verbreiter-$
 $\text{tes s}, 12\text{H}, \text{NCH}_3)$

Versuch 4: 1,3,4-Tris(4-morpholino)-2-oxo-3-cyclobutenylium-
perchlorat (32a)



504 mg (2 mmol) QS-1,3-bismorpholid werden in 50 ml abs. Dichlormethan suspendiert und mit 2 Tropfen Dimethylformamid versetzt. In die Suspension wird 10 min kräftig Phosgen eingeleitet. Die Mischung wird 6 h unter Rückfluß erhitzt, wobei nach einigen Stunden völlige Lösung eintritt. Phosgen und Lösungsmittel werden am Rotavapor abgezogen, der gelbliche kristalline Rückstand in 50 ml abs. Dichlormethan gelöst, mit 640 mg (4 mmol) Trimethylsilyl-morpholin versetzt und die Mischung 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach erneutem Einengen zur Trockne wird der schlecht kristallisierende Rückstand in 25 ml Acetonitril gelöst und mit 415 mg Silberperchlorat versetzt. Die Suspension wird 30 min gerührt, vom ausgefallenen Silberchlorid abgenutscht und zur Trockne eingeeengt.

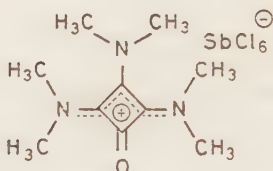
Ausbeute: 260 mg (31 % d.Th.) Schmp.: 222°C Zers. (Acetonitril/Äther)

Farbe: gelblich

Literaturschmelzpunkt: 222°C (Z)²³⁾

In allen spektroskopischen Daten ist 32a mit einer authentischen Probe identisch²³⁾.

Versuch 5: 1,3,4-Tris(dimethylamino)-2-oxo-3-cyclobuten-
ylium-hexachloroantimonat (33)



a) aus QS-1,2-bis(dimethylamid)(26)

Die Lösung von 1.68 g (10 mmol) 26 in 25 ml Dichlormethan wird mit 1.1 g (11 mmol) Phosgen versetzt und 2 h gerührt. Die Lösung wird am Rotavapor zur Trockne eingeeengt. Der feuchte, kristalline Rückstand wird erneut in 25 ml Dichlormethan gelöst, mit 1.2 g (10 mmol) Trimethylsilyl-dimethylamin versetzt und die Mischung 4 min gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf -30°C werden 3.0 g (10 mmol) Antimon(V)-chlorid, gelöst in 10 ml Dichlormethan, zügig zugetropft. Die dunkelrote Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und die ausfallenden Kristalle werden nach 10 min abgesaugt.

Ausbeute: 3.9 g (73 % d.Th.) Schmp.: 175°C Zers. (Nitromethan/Äther)

Analyse: $[\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}]^+ \text{SbCl}_6^-$ (530.7) Farbe: dunkelbraun

Ber.: C 22.63 H 3.42 N 7.92

Gef.: C 22.49 H 3.41 N 7.73

UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 270 (4.08), 314 (4.32), 339 \text{ nm} (4.42)$

IR (KBr): 2940(w), 1793(m), 1670(s), 1565(s), 1395(s),

1200(s), 1182(s), $1060 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 3.47$ (s, 12H, NCH_3), 3.21 ppm (s, 6H, NCH_3)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 171.3$ ($^{13}\text{C}_2=\text{O}$), 169.3 ($^{13}\text{C}_{1/3}-\text{N}$), 155.9
 ($^{13}\text{C}_4-\text{N}$), 44.6 ($\text{N}_4-^{13}\text{CH}_3$), 42.6 ppm
 ($\text{N}_{1/3}-^{13}\text{CH}_3$)

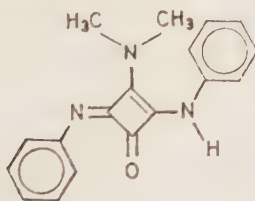
b) aus QS-1,3-bis(dimethylamid)(29)

In die Lösung von 1.68 g (10 mmol) 29 in 25 ml Dichlormethan wird nach Zugabe von 2 Tropfen Dimethylformamid 5 min Phosgen eingeleitet. Nach 2 h. Erhitzen unter Rückfluß wird die Lösung zur Trockne eingengt und erneut in 25 ml Dichlormethan gelöst. Weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Versuch 5a beschrieben.

Ausbeute: 3.0 g (57 % d.Th.) Schmp.: 175°C Zers.

Das Produkt entspricht in allen Eigenschaften dem in Versuch 5a beschriebenen 33.

Versuch 6: 3-Dimethylamino-2-phenylamino-4-phenylimino-2-cyclobutenon (36)



a) 1.68 g (10 mmol) QS-1,2-bis(dimethylamid) werden in 25 ml

abs. Dichlormethan gelöst, mit 1.14 g (10 mmol) Fluor-schwefelsäuremethylester versetzt und 15 min gerührt. Das auf Zugabe von 25 ml Äther ausfallende Öl wird abgetrennt, erneut in 25 ml Dichlormethan gelöst und mit 1.86 g (20 mmol) Anilin versetzt. Die nach wenigen min ausfallenden Kristalle werden nach 2 h abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Äthanol/Äther zur Trockne nachgewaschen.

Ausbeute: 2.1 g (72% d.Th.) Schmp.: 218°C (Nitromethan)

Analyse: $C_{18}H_{17}N_3O$ (291.4) Farbe: gelb

Ber.: C 74.21 H 5.88 N 14.42

Gef.: C 74.53 H 5.77 N 14.49

MS (70 eV): m/e = 291 (21%, M^+), 290 (100%)

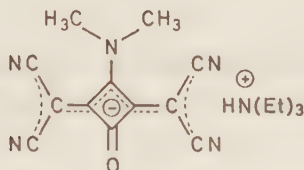
IR (KBr): 3260(m), 3050(w), 2930(w), 1769(w), 1641(m),
1631(m), 1572(s), 1535(s), 1464(s), 1452(s),
1410(s), 1280(m), 1254 cm^{-1} (m)

1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 8.71 (m, 1H, NH), 7.4-6.7 (m, 10 H, $H_{arom.}$),
3.38 ppm (s, 6H, NCH_3)

b) Die nach Versuch 10 hergestellte Lösung von 27 in Dichlormethan wird mit 1.86 g (20 mmol) Anilin versetzt und, wie in Versuch 6a beschrieben, aufgearbeitet.

Ausbeute: 1.8 g (62% d.Th.) Schmp.: 218°C (Nitromethan)

Versuch 7: Triäthylammonium-2-dicyanomethyliden-3-dimethyl-
amino-1-oxo-3-cyclobuten-4-dicyanomethylid (39)



Die Lösung von 840 mg (5 mmol) QS-1,2-bis(dimethylamid) in 25 ml abs. Dichlormethan wird mit 570 mg (5 mmol) Fluorschwefelsäuremethylester versetzt und 15 min gerührt. In der Lösung werden 660 mg (10 mmol) Malondinitril gelöst. Auf Zugabe von 1.0 g (10 mmol) Triäthylamin färbt sich die Lösung orangerot und wird 30 min gerührt. Die Mischung wird mit 25 ml Wasser geschüttelt, die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 25 ml Dichlormethan ausgezogen, die organischen Phasen vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen. Der kristalline Rückstand wird umkristallisiert.

Ausbeute: 1.1 g (65% d.Th) Schmp.: 157°C (Äthanol)

Analyse: $\left[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N} \right] \text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_5\text{O}$ (338.4) Farbe: rot

Ber.: C 63.89 H 6.55 N 24.83

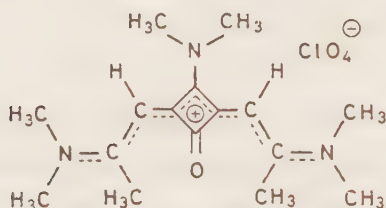
Gef.: C 63.84 H 6.55 N 24.65

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 250 (\text{sh}, 3.9) 348 (3.89), 448 \text{ nm}$
(4.94)

IR (KBr): 2938(m), 1754(w), 1617(s), 1531(m), 1430(s),
1412(s), 1280 cm^{-1} (w)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$): $\delta = 8.57$ (m, 1H, NH), 3.6-2.9 (m, 12H, $\text{NCH}_2\text{-/NCH}_3$), 1.37 (t, 9H, $-\text{CH}_3$) ppm

Versuch 8: 1,3-Bis(2'-dimethylamino-2'-methyläthenyl)-4-di-
methylamino-2-oxo-3-cyclobutenylium-perchlorat (43)



Die Lösung von 840 mg (5 mmol) QS-1,2-bis(dimethylamid) in 25 ml abs. Dichlormethan wird mit 570 mg (5 mmol) Fluor-schwefelsäuremethylester versetzt, 15 min gerührt und zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird in 5 ml abs. Aceton gelöst und zu einer Lösung von 613 mg (5 mmol) Natriumperchlorat in 20 ml abs. Aceton gegeben. Nach 10 min Rühren scheiden sich feine Kristalle ab. Zur vollständigen Ausfällung werden 20 ml Äther zugegeben, und es wird von den abgeschiedenen Kristallen abgesaugt (Natriumfluorsulfat). In das Filtrat wird etwa 1.0 g (22 mmol) Dimethylamin eingeleitet. Die Mischung färbt sich kirschrot und wird bis zur vollständigen Kristallisation 5 h stehen gelassen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt. Ausbeute: 700 mg (37% d.Th) Schmp.: 212°C (Äthanol)
Analyse: $[\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}] \text{ClO}_4$ (375.8) Farbe: blau-metallisch glänzend

Ber.: C 51.13 H 6.97 N 11.18

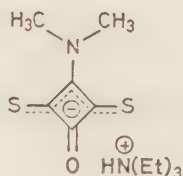
Gef.: C 51.16 H 7.14 N 11.32

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 304 (4.09), 555 \text{ nm} (5.17)$

IR (KBr): 3020(w), 2940(w), 1727(w), 1607(m), 1546(s),
1320(s), 1096 cm^{-1} (s)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 5.45$ (s, 2H, =CH), 3.33 (s, 6H, NCH_3), 3.23
(s, 12H, NCH_3), 2.65 ppm (s, 6H, $-\text{CH}_3$)

Versuch 9: Triäthylammonium-3-dimethylamino-1-oxo-2-thioxo-
3-cyclobuten-4-thiolat (46)



Die Lösung von 1.68 g (10 mmol) QS-1,2-bis(dimethylamid) in 25 ml abs. Dichlormethan wird mit 1.1 g (11 mmol) Phosgen versetzt und 2 h gerührt. Man kühlt die Lösung auf -10°C ab, versetzt mit einer Lösung von 0.68 g (20 mmol) trockenem Schwefelwasserstoff in 25 ml abs. Dichlormethan, fügt bei -10°C 1.01 g (10 mmol) Triäthylamin hinzu, worauf die Farbe der schwach gelblichen Lösung sofort nach orange umschlägt. Nach Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur wird sie einmal mit 25 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, die Wasserphase zweimal mit je 25 ml Dichlor-

methan ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingeengt.

Ausbeute: 1.8 g (66% d.Th.) Schmp.: 149°C (Dioxan)

Analyse: $[C_6H_{16}N] C_6H_6NOS_2$ (274.5) Farbe: orange

Ber.: C 52.52 H 8.08 N 10.21

Gef.: C 52.55 H 7.91 N 10.03

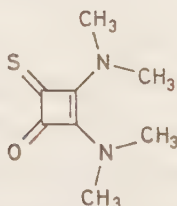
UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 258 (3.90), 320 (3.96), 418 \text{ nm} (4.78)$

IR (KBr): 2970(w), 1718(m), 1580(s), 1469(m), 1412(m),

1320(s), 1195(s), 1060 cm^{-1} (m)

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 10.9$ (m, 1H, NH), 3.71 (s, 6H, NCH_3), 3.28 (q, 6H, NCH_2-), 1.33 ppm (t, 9H, $-CH_3$)

Versuch 10: 3,4-Bis(dimethylamino)-2-thioxo-3-cyclobutenon
(47)



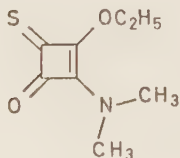
In die Lösung von 1.68 g (10 mmol) QS-1,2-bis(dimethylamid) in 50 ml abs. Dichlormethan werden 1.1 g (11 mmol) Phosgen eingeleitet und die Mischung 2 h gerührt. Auf Zugabe von 0.8 g (11 mmol) Thioessigsäure wird 30 min zum Sieden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und 2 h gerührt. Die gelbe Lösung

wird mit NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Der ölige Rückstand wird mit wenig Methanol zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 368 mg (20% d.Th.) Schmp.: 143°C Zers.

Analyse und spektroskopische Daten sind bei Versuch 12 angegeben.

Versuch 11: 3-Äthoxy-4-dimethylamino-2-thioxo-3-cyclo-
butenon (49)



Die Lösung von 3.4 g (20 mmol) QS-Äthylester-dimethylamid 48 in 50 ml abs. Dichlormethan wird mit 4.4 g (10 mmol) Phosphor(V)-sulfid versetzt und 90 min gerührt. Die orangefarbene Suspension wird mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 25 ml Dichlormethan geschüttelt. Die vereinigten Dichlormethanextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingeengt. Es hinterbleibt ein gelber kristalliner Rückstand.

Ausbeute: 1.9 g (51% d.Th.) Schmp.: 146°C (CCl₄)

Analyse: C₈H₁₁N₂O₂S (185.2) Farbe: gelb

Ber.: C 51.87 H 5.99 N 7.56

Gef.: C 51.85 H 5.84 N 7.10

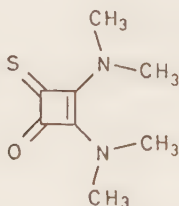
IR (KBr): 2970(w), 1769(s), 1678(s), 1510(s), 1410(m),

1397(m), 1371(m), 1327(s), 1232 cm⁻¹(m)

¹H-NMR (CDCl₃): = 5.22 (q, 2H, OCH₂-), 3.37 (s, 3H, NCH₃),

3.23 (s, 3H, NCH₃), 1.48 ppm (t, 3H, -CH₃)

Versuch 12: 3,4-Bis(dimethylamino)-2-thioxo-3-cyclo-
butenon (47)



In die Suspension von 925 mg (5 mmol) 49 in 25 ml abs.

Methanol wird bei -20°C 230 mg (5 mmol) Dimethylamin in 5 ml
abs, Methanol gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur
werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt.

Ausbeute: 450 mg (49% d.Th.) Schmp.: 143°C Zers. (n-Pro-
panol)

Analyse: C₈H₁₂N₂O₂S (184.3) Farbe: zitronengelb

Ber.: C 52.15 H 6.56 N 15.20 S 17.40

Gef.: C 51.88 H 6.27 N 14.82 S 17.53

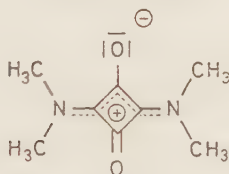
MS (70 eV): $m/e = 184$ (8%, M^+)

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 250$ (sh, 3.84), 312 (4.03),
382 nm (4.55)

IR (KBr): 2930(w), 1751(m), 1635(s), 1561(s), 1396(m),
1320(s), 1210(s), 1190(s), 998 cm^{-1} (m)

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.43$ (s, 6H, NCH_3), 3.32 ppm (s, 6H, NCH_3)

Versuch 13: 1,3-Bis(dimethylamino)-2-oxo-3-cyclobutenylium-
4-olat (29)



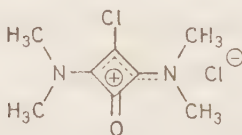
In die Lösung von 840 mg (5 mmol) QS-1,3-bis(dimethylamid)
in 25 ml abs. Dichlormethan wird nach Zugabe von 2 Tropfen
Dimethylformamid 2 min Phosgen eingeleitet. Nach 2 h Erhitzen
unter Rückfluß wird die Lösung zur Trockne eingengt. Der
kristalline Rückstand wird nach Aufnahme eines IR-Spektrums,
das mit 30 ($X = SbCl_6$) fast identisch ist, in 25 ml 2 N NaOH
1 h unter Rückfluß erhitzt. Die klare Lösung wird dreimal
mit je 25 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, die organischen
Extrakte über Natriumsulfat getrocknet, und nach Abfiltrieren
des Trockenmittels wird die Lösung eingengt. Der kristalline
Rückstand erweist sich als identisch mit dem Ausgangsprodukt
29 .

Ausbeute: 700 mg (83% d.Th.) Schmp.: 245°C (Toluol)

IR (KBr): 2928(w), 1631(m), 1590(s), 1408(m), 1390(m),
1221(m), 1049 cm⁻¹(m)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.33 ppm (s, NCH₃)

Spektroskopische Daten des Zwischenprodukts 30



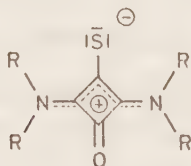
IR (KBr): 1830(w), 1805(r), 1745(m), 1638(s), 1408 cm⁻¹(s)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.62 (s, 6H, NCH₃), 3.60 ppm (s, 6H, NCH₃)

¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 3.55 ppm (s, NCH₃)

Versuch 14: 1,3-Diamino-2-oxo-3-cyclobutenylium-4-thiolate

50 a-c



Allgemeine Vorschrift

In eine Lösung oder Suspension von 10 mmol des jeweiligen

QS-1,3-bisamids 18 a-c in 50 ml abs. Dichlormethan wird nach Zugabe von 2 Tropfen Dimethylformamid 2 min Phosgen eingeleitet. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird in der Siedehitze während 60 min trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die gelbe Lösung wird zur Trockne eingengt. Nach dem Umkristallisieren werden hellgelbliche Kristalle erhalten.

a) 1,3-Bis(dimethylamino)-2-oxo-3-cyclobutenylium-4-thiolat
(50a)

Eingesetzte Menge: 1.68 g QS-1,3-bis(dimethylamid)(18a = 29)

Ausbeute: 1.5 g (82% d.Th.) Schmp.: 263°C (n-Propanol)

Analyse: $C_8H_{12}N_2OS$ (184.3)

Ber.: C 52.15 H 6.56 N 15.20 S 17.40

Gef.: C 52.49 H 6.67 N 14.91 S 17.35

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 332.(sh, 3.34), 359 \text{ nm}(4.50)$

MS (70 eV) : $m/e = 184$ (86%, M^+)

IR (KBr): 2920(m), 1756(s), 1640(s), 1575(s), 1391(s),

1345(s), 1221(s), 1186(s), 1060 cm^{-1} (m)

1H -NMR (CD_3NO_2): $\delta = 3.73$ (s, 6H, NCH_3), 3.36 ppm (s, 6H, NCH_3)

b) 1,3-Bis(piperidino)-2-oxo-3-cyclobutenylium-4-thiolat
(50b)

Eingesetzte Menge: 2.48 g QS-1,3-bis(piperidid)(18b)

Ausbeute: 1.7 g (64% d.Th.) Schmp.: 305°C (Methanol)

Analyse: $C_{14}H_{20}N_2OS$ (264.4)

Ber.: C 63.60 H 7.62 N 10.59

Gef.: C 63.66 H 7.76 N 10.72

IR (KBr): 2935(m), 1746(s), 1628(s), 1547(s), 1448(m),
1273(m), 1252 cm⁻¹(m)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.50 (m, 4H, NCH₂-), 3.88 (m, 4H, NCH₂-),
1.72 ppm (m, 12H, -CH₂-, -CH₃)

c) 1,3-Bis(4-morpholino)-2-oxo-3-cyclobutenylium-4-thiolat
(50c)

Eingesetzte Menge: 2.52 g QS-1,3-bis(4-morpholid)(18c)

Ausbeute: 1.56 g (58% d.Th.) Schmp.: 302°C (Nitromethan)

Analyse: C₁₂H₁₆N₂O₃S (268.3)

Ber.: C 53.71 H 6.01 N 10.43

Gef.: C 54.09 H 5.89 N 10.45

IR (KBr): 2980(m), 1751(s), 1630(s), 1550(s), 1260 cm⁻¹(m)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.63 (m, 4H), 3.90 ppm (m, 12H)

Versuch 15: Umlagerung von 47 in 50a

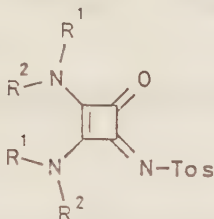
In die Suspension von 925 mg (5 mmol) 49 in 25 ml abs.

Methanol wird bei Raumtemperatur etwa 1 g (Überschuß) Dimethylamin eingeleitet. Aus der sich zunächst bildenden Lösung kristallisieren nach 2-3 min etwa 250 mg 47 aus (IR-Vergleich). Die Kristalle werden zum Filtrat zurückgegeben, dieses 5 min aufgekocht und stehen gelassen. Die nach 2 h ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und als 50a identifiziert.

Ausbeute: 450 mg (49% d.Th.) Schmp.: 263°C (n-Propanol)

Analyse und spektroskopische Daten sind bei Versuch 14a beschrieben. Der ölige Rückstand wurde nicht weiter untersucht.

Versuch 16: Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von QS-mono-
tosylamidinen 54



Die Suspension von 20 mmol QS-1,2-bisamid 17 in 100 ml abs. Toluol wird mit 20 mmol p-Toluolsulfonylisocyanat versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt, wobei eine klare rötliche Lösung entsteht. Nach dem Erkalten werden die ausgefallenen farblosen bis leicht gelblichen Kristalle abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen.

a) 2,3-Bis(dimethylamino)-4-p-toluolsulfonylimino-2-cyclo-
butenon (54a)

Eingesetzte Mengen: QS-1,2-bis(dimethylamid)(17a = 26): 3.36 g
p-Toluolsulfonylisocyanat: 3.95 g

Ausbeute: 5.6 g (87% d.Th.) Schmp.: 181°C (Äthanol)

Analyse: $C_{15}H_{19}N_3O_3S$ (321.4) Farbe: farblos

Ber.: C 56.06 H 5.96 N 13.07

Gef.: C 55.98 H 5.83 N 13.11

MS (70 eV): $m/e = 321$ (10%, M^+), 138 (100%)

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 302$ (4.24), 352 nm (4.49)

IR (KBr): 3020(w), 2920(w), 1775(w) 1640(s), 1570(s), 1502(s),
1407(s), 1151(s), 1085(s), 738(s), 662 cm^{-1} (s)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.88 (mc, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.18 (mc, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$),
3.31 (s, 6H, NCH_3), 3.25 (s, 6H, NCH_3),
2.37 ppm (s, 3H, $-\text{CH}_3$)

b) 2,3-Bis(piperidino)-4-p-toluolsulfonylimino-2-cyclo-
butenon (54b)

Eingesetzte Mengen: QS-1,2-bis(piperidid)(17b): 4.96 g

p-Toluolsulfonylisocyanat : 3.95 g

Ausbeute: 6.0 g (75% d.Th.) Schmp.: 235°C (Acetonitril)

Analyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (401.5) Farbe: hellgelblich

Ber.: C 62.82 H 6.78 N 10.47

Gef.: C 62.48 H 6.76 N 10.33

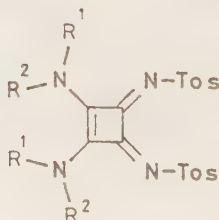
MS (70 eV): m/e = 401 (16%, M^+), 218 (100%)

UV(CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) = 306 (4.27), 354 nm (4.51)

IR KBr) : 1775(m), 1644(s), 1550(s), 1490(s), 1445(s),
1285(m), 1145(s), 1085(m), 725 cm^{-1} (s)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): δ = 7.77 (mc, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.20 (mc, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$),
3.62 (m, 8H, NCH_2-), 2.37 (s, 3H, NCH_3),
1.70 ppm (m, 12H, $-\text{CH}_2-$)

Versuch 17: Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von QS-1,2-
bis-tosylamidinen 56



Eine Suspension von 5 mmol 1,2-Dithio-qs-bisamid 52 in 50 ml abs. Toluol wird mit 1.97 g (10 mmol) p-Toluolsulfonyl-isocyanat versetzt und 60 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei geht das Thioamid in Lösung, während sich das entstehende Bisamidin abscheidet. Nach dem Erkalten werden die leicht gelblichen Kristalle abgesaugt und mit Äther gewaschen.

a) 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4-bis(p-toluolsulfonylimino)-cyclobuten (56a)

Eingesetzte Menge: 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(52): 1.0 g

Ausbeute: 2.0 g (85% d.Th.) Schmp.: 219°C (Pyridin)

Analyse: $C_{22}H_{26}N_4O_4S_2$ (474.6)

Ber.: C 55.68 H 5.52 N 11.80

Gef.: C 55.69 H 5.40 N 11.92

MS (70 eV): $m/e = 474$ (1%, M^+), 164 (100%)

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 341$ (sh, 4.43), 366 nm (4.52)

IR (KBr): 1593(m), 1532(s), 1508(s), 1407(s), 1145(m),
1083(s), 749 cm^{-1} (m)

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.82$ (mc, 4H, $H_{arom.}$), 7.01 (mc, 4H, $H_{arom.}$),
3.32 (s, 12H, NCH_3), 2.37 ppm (s, 6H, $-CH_3$)

1H -NMR (CF_3COOH): $\delta = 7.71$ (mc, 4H, $H_{arom.}$), 7.36 (mc, 4H, $H_{arom.}$),
3.72 (s, 12H, NCH_3), 2.48 ppm (s, 6H, $-CH_3$)

b) 1,2-Bis(piperidino)-3,4-bis(p-toluolsulfonylimino)-cyclobuten (56b)

Eingesetzte Menge: 1,2-Dithio-qs-bis(piperidid)(52b): 1.4 g

Ausbeute: 2.2 g (80% d.Th.) Schmp.: 245°C (Acetonitril)

Analyse: $C_{28}H_{24}N_4O_4S_2$ (554.7)

Ber.: C 60.63 H 6.18 N 10.10

Gef.: C 60.46 H 6.15 N 10.00

MS (70 eV): $m/e = 554$ (3%, M^+), 91 (100%)

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 344$ (sh, 4.46), 368 nm (4.54)

IR (KBr): 1595(m), 1520(s), 1460(m), 1440(m), 1305(m),
1278(m), 1137(m), 1085(m), 725 cm^{-1} (m)

1H -NMR (CF_3COOH): $\delta = 7.74$ (mc, 4H, $H_{arom.}$), 7.37 (mc, 4H, $H_{arom.}$),
4.07 (m, 8H, NCH_2-), 2.50 (s, 6H, $-CH_3$),
1.94 ppm (m, 12H, $-CH_2-$)

c) 1,2-Bis(n-butylamino)-3,4-bis(p-toluolsulfonylimino)-
cyclobuten (56d')

Eingesetzte Menge: 1,2-Dithio-qs-bis(n-butylamid) (52d): 1.28 g

Ausbeute: 1.75 g (66% d.Th.) Schmp.: 208°C (Acetonitril)

Analyse: $C_{26}H_{34}N_4O_4S_2$ (530.7)

Ber.: N 10.56 S 12.08

Gef.: N 10.54 S 11.74

IR (KBr): 1587(m), 1550-1500(s), 1270(s), 1133(s), 1078(s),
829(s), 666 cm^{-1} (s)

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.13$ (m, 2H, NH), 7.77 (mc, 4H, $H_{arom.}$),
7.17 (mc, 4H, $H_{arom.}$), 3.53 (mc, 4H, NCH_2-),
2.37 (s, 6H, $-CH_3$), 1.43 (mc, 8H, $-CH_2-$),
0.90 ppm (mc, 6H, $-CH_3$)

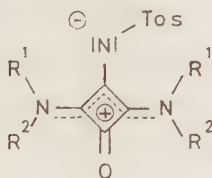
Versuch 18: Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 56a
aus 17a (= 26) bzw. 54a

1 mmol 26 bzw. 54a wird mit 3 ml p-Toluolsulfonylisocyanat (Überschuß) versetzt und die Mischung zum Sieden erhitzt, wobei deutliche CO_2 -Entwicklung sichtbar ist. Sowie eine klare Lösung entstanden ist, wird diese langsam zum Abkühlen gebracht. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, zunächst mit Toluol, dann mit Äther zur Trockne gewaschen.

Ausbeute: 400 mg (85% d.Th.) 56a

Analyse und spektroskopische Daten sind in Versuch 17a angegeben.

Versuch 19: Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von
QS-mono-tosylamidinen 55



Die Suspension von 20 mmol QS-1,3-bisamid 18 in 100 ml abs. Toluol wird mit 3.95 g (20 mmol) p-Toluolsulfonylisocyanat versetzt und 6 h unter Rückfluß erhitzt, wobei eine klare, rötliche Lösung entsteht. Nach dem Erkalten werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Da 55a nicht ausfällt, wird hier das Lösungsmittel abgezogen und der kristalline Rückstand umkristallisiert.

a) 1,3-Bis(dimethylamino)-2-oxo-3-cyclobutenylium-4-p-toluolsulfonylimid (55a)

Eingesetzte Menge: QS-1,3-bis(dimethylamid)(18a = 29): 3.36 g

Ausbeute: 4.8 g (75% d.Th.) Schmp.: 175°C (Äthanol)

Analyse: C₁₅H₁₉N₃O₃S (321.4) Farbe: leicht gelblich

Ber.: C 56.06 H 5.96 N 13.07

Gef.: C 55.97 H 5.97 N 12.93

MS (70 eV): m/e = 321 (9%, M⁺), 166 (100%)

UV (CH₂Cl₂): λ_{max}(log ε) = 314 (sh, 4.42), 338 nm (4.53)

IR (KBr): 3070(w), 2935(w), 1785(w), 1655(s), 1575(s), 1495(s),
1400(s), 1132(m), 1072(s), 870(s), 671 cm⁻¹(m)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.78 (mc, 2H, H_{arom.}), 7.21 (mc, 2H, H_{arom.}),
3.41 (s, 12H, NCH₃), 2.38 ppm (s, 3H, -CH₃)

b) 1,3-Bis(piperidino)-2-oxo-3-cyclobutenylium-4-p-toluolsulfonylimid (55b)

Eingesetzte Menge: QS-1,3-bis(piperidid)(18b): 4.96 g

Ausbeute: 5.9 g (73% d.Th.) Schmp.: 234°C (Nitromethan)

Analyse: C₂₁H₂₇N₃O₃S (401.5) Farbe: leicht gelblich

Ber.: C 62.82 H 6.78 N 10.47

Gef.: C 62.81 H 6.73 N 10.26

MS (70 eV): m/e = 401 (7%, M⁺), 246 (100%)

UV (CH₂Cl₂): λ_{max}(log ε) = 314 (sh, 4.44), 340 nm (4.58)

IR (KBr): 1780(w), 1645(s), 1555(s), 1493(s), 1450(s),
1280(s), 1262(s), 1138(m), 1085(m), 862 cm⁻¹(m)

¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 7.65 (mc, 2H, H_{arom.}), 7.20 (mc, 2H, H_{arom.}),
3.90 (m, 8H, NCH₂-), 2.35 (s, 3H, -CH₃),
1.70 ppm (m, 12H, -CH₂-)

Versuch 20: Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von
QS-1,3-bis-tosylamidinen 57



Eine Suspension von 5 mmol des jeweiligen 1,3-Dithio-qs-bisamids 51 in 50 ml abs. Toluol wird mit 1.97 g (10 mmol) p-Toluolsulfonylisocyanat versetzt und 60 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei geht das Thioamid in Lösung, während sich das entstehende Bisamidin abscheidet. Nach dem Erkalten werden die leicht gelblichen Kristalle abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen.

a) 1,3-Bis(dimethylamino)-2-p-toluolsulfonylimino-3-cyclobutenylium-4-p-toluolsulfonylimid (57a)

Eingesetzte Menge: 1,3-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(51): 1.0 g

Ausbeute: 2.0 g (85% d.Th.) Schmp.: 249°C (Nitromethan)

Analyse: C₂₂H₂₆N₄O₄S₂ (474.6)

Ber.: C 55.68 H 5.52 N 11.80

Gef.: C 55.38 H 5.35 N 11.98

MS (70 eV): m/e = 474 (6%, M⁺), 318 (100%)

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 334 (4.35), 373 nm (4.60)

IR (KBr): 1582(s), 1480(s), 1402(s), 1270(s), 1130(s),
1075(s), 722 cm⁻¹(s)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.78 (mc, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.25 (mc, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$),
3.50 (s, 12H, NCH_3), 2.41 ppm (s, 6H, $-\text{CH}_3$)

b) 1,3-Bis(piperidino)-2-p-toluolsulfonylimino-3-cyclo-
butenylum-4-p-toluolsulfonylimid (57b)

Eingesetzte Menge: 1,3-Dithio-qs-bis(piperidid)(51b): 1.4 g

Ausbeute: 2.2 g (80% d.Th.) Schmp.: 264°C (DMSO)

Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (554.7)

Ber.: C 60.63 H 6.18 N 10.10 S 11.56

Gef.: C 60.38 H 5.89 N 10.03 S 11.64

MS (70 eV): m/e = 554 (3%, M^+), 398 (100%)

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 332 (4.39), 375 nm (4.54)

IR (KBr): 1598(w), 1560(s), 1480(s), 1270(s), 1075(s),
718 cm^{-1} (s)

$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH): δ = 7.83 (mc, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.43 (mc, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$),
3.76 (m, 8H, NCH_2-), 2.48 (s, 6H, $-\text{CH}_3$),
1.66 ppm (m, 12H, $-\text{CH}_2-$)

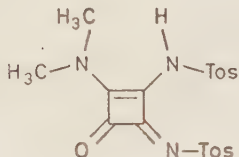
Versuch 21: Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 57a
aus 18a (= 29) bzw. 55a

Vorschrift analog Versuch 18.

Ausbeute: 400 mg (85% d.Th.) 57a

Analyse und spektroskopische Daten sind in Versuch 20a an-
gegeben.

Versuch 22: 2-Dimethylamino-3-p-toluolsulfonylamino-4-
p-toluolsulfonylimino-2-cyclobutenon (59)



474 mg (1 mmol) 56a werden in 20 ml Wasser nach Zugabe von 0.5 ml konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt. Die ausfallenden farblosen Kristalle werden nach dem Abkühlen abgesaugt.

Ausbeute: 400 mg (90% d.Th.) Schmp.: 205°C (Acetonitril)

Analyse: $C_{20}H_{21}N_3O_5S_2$ (447.5)

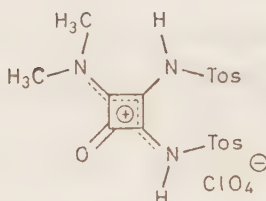
Ber.: C 53.68 H 4.73 N 9.39

Gef.: C 53.71 H 4.63 N 9.37

IR (KBr): 3125(w), 3070(w), 2952(w), 1791(m), 1690(s), 1545(s), 1535(s), 1440(s), 1351(s), 1275(s), 1170(s), 1128(s), 1075(s), 838 cm^{-1} (s)

1H -NMR (CD_3NO_2): δ = 10.35 (m, NH), 8.01 (mc, 2H, $H_{arom.}$), 7.45 (mc, 4H, $H_{arom.}$), 7.32 (mc, 2H, $H_{arom.}$), 3.55 (s, 6H, NCH_3), 2.46 (s, 3H, $-CH_3$), 2.41 ppm (s, 3H, $-CH_3$)

Versuch 23: 1-Dimethylamino-2-oxo-3,4-bis(p-toluolsulfonyl-amino-3-cyclobutenylium-perchlorat (60)



474 mg (1 mmol) 56a werden in 5 ml 70 proz. Perchlorsäure gelöst. Nach kurzer Zeit fallen aus der Lösung farblose Kristalle aus, die nach 30 min abgesaugt werden.

Ausbeute: 410 mg (75% d.Th.) Schmp.: 197°C (Nitromethan)

Analyse: $[C_{20}H_{22}N_3O_5S_2] ClO_4$ (547.9) Farbe: farblos

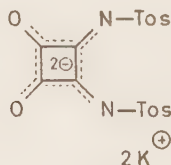
Ber.: C 43.84 H 4.05 N 7.67

Gef.: C 43.74 H 3.97 N 7.77

IR (KBr): 3215(m), 2938(w), 1820(m), 1730(s), 1574 cm^{-1} (s)

1H -NMR (CD_3NO_2): δ = 8.12 (mc, 2H, $H_{arom.}$), 7.94 (mc, 2H, $H_{arom.}$),
7.61 (mc, 2H, $H_{arom.}$), 7.58 (mc, 2H, $H_{arom.}$),
6.82 (m, 2H, NH), 3.72 (s, 3H, NCH_3), 3.52
(s, 3H, NCH_3), 2.53 ppm (s, 6H, $-CH_3$)

Versuch 24: Dikalium-3,4-bis(p-toluolsulfonylimino)-cyclobuten-1,2-diolat (61)



474 mg (1 mmol) 56a werden in 5 ml 2 N-Kalilauge 5 min zum Sieden erhitzt. Man läßt erkalten und saugt die ausgefallenen farblosen Kristalle ab.

Ausbeute: 280 mg (54% d.Th.) Schmp.: bis 360°C nicht
schmelzbar (Wasser)

Analyse: $K_2[C_{18}H_{16}N_2O_7S_2]$ (514.7)

Ber.: C 42.01 H 3.13 N 5.44

Gef.: C 41.96 H 3.08 N 5.26

IR (KBr): 3560(m), 1763(m), 1635(m), 1490(s), 1392(s),
1255(m), 1139(s), 1098 cm⁻¹(s)

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 7.74 (mc, 4H, H_{arom.}), 7.13 (mc, 4H, H_{arom.}),
3.31 (Wasser), 2.31 ppm (s, 6H, -CH₃)

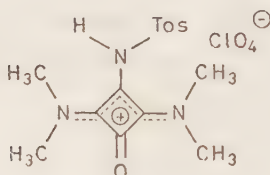
Versuch 25: Hydrolyse von 57a zu 55a

474 mg (1 mmol) 57a werden in 20 ml Wasser suspendiert, mit 0.5 ml konz. Salzsäure versetzt und bis zur klaren Lösung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die beim Erkalten ausfallenden Kristalle werden abgesaugt und als p-Toluolsulfonamid identifiziert. Das wässrige Filtrat wird dreimal mit je 20 ml Chloroform ausgeschüttelt, die organischen Phasen vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein kristalliner Rückstand, der in allen Eigenschaften mit 55a identisch ist.

Ausbeute: 2.1 g (65% d.Th.)

Analyse und spektroskopische Eigenschaften sind in Versuch 19a beschrieben.

Versuch 26: 1,3-Bis(dimethylamino)-2-oxo-4-p-toluolsulfonyl-amino-3-cyclobutenylium-perchlorat (63)



a) aus 55a:

321 mg (1 mmol) 55a werden in 5 ml 70 proz. Perchlorsäure/Acetanhydrid (1:2) gelöst. Auf Zugabe von 10 ml Äther kristallisieren nach kurzem Anreiben farblose Nadeln aus.

Ausbeute: 350 mg (83% d.Th.) Schmp.: 207°C (Acetonitril/Äther)

b) aus 57a:

474 mg (1 mmol) 57a werden, wie in Versuch 26a beschrieben, sauer hydrolysiert.

Ausbeute: 316 mg (75% d.Th.) Schmp.: 207°C

Analyse: $[C_{15}H_{20}N_3O_3S] ClO_4$ (421.8)

Ber.: C 42.72 H 4.78 N 9.96

Gef.: C 42.74 H 4.80 N 10.29

IR (KBr): 3120(m), 2955(m), 1808(m), 1752(s), 1645 cm⁻¹(s)

¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 7.95 (m, NH), 7.79 (mc, 2H, H_{arom.}),

7.44 (mc, 2H, H_{arom.}), 3.43 (s, 6H, NCH₃),

3.02 (s, 6H, NCH₃), 2.47 ppm (s, 3H, -CH₃)

Versuch 27: Sulphydrolyse von 56a

474 mg (1 mmol) 56a werden mit 144 mg (2 mmol) Kaliumhydrogensulfid in 25 ml abs. Äthanol suspendiert und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, bei denen es sich um das 1,3-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(51)²⁹⁾ handelt.

Ausbeute: ca. 50 mg (25% d.Th.)

Bei Einsatz von Kaliumhydrogensulfid im Überschuß lassen sich neben 51 auch wechselnde Mengen von 64²⁹⁾ isolieren. Das Filtrat wird zur Trockne eingeengt und mit Chloroform/Wasser ausgeschüttelt. Aus der Chloroformphase lassen sich 80 mg p-Toluolsulfonamid gewinnen. (43% d.Th.) Die Kristalle von 51 und 64 sind identisch mit authentischen Proben²⁹⁾.

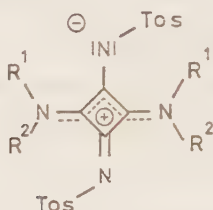
Versuch 28: Sulphydrolyse von 57a

474 mg (1 mmol) 57a werden mit 144 mg (2 mmol) Kaliumhydrogensulfid in 25 ml abs. Äthanol suspendiert und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt.

Ausbeute: 160 mg (80% d.Th.)

Die Kristalle sind in allen Eigenschaften identisch mit 1,3-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(51)²⁹⁾.

Versuch 29: Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von
QS-bis-tosylamidinen 65 aus 57a



474 mg (1 mmol) 57a werden in 5 ml Pyridin suspendiert, mit 2 mmol des jeweiligen Amins versetzt und 5 min zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung der klaren Lösung erfolgte unterschiedlich.

a) 1,3-Bis(t-butylamino)-2-p-toluolsulfonylimino-3-cyclobutenylium-4-p-toluolsulfonylimid (65a)

Aus der klaren Lösung kristallisieren nach 20 min gelbliche Kristalle aus, die nach 2 h abgesaugt werden.

Ausbeute: 500 mg (94% d.Th.) Schmp.: 290°C (Nitromethan)

Analyse: C₂₆H₃₄N₄O₄S₂ (530.7)

Ber.: C 58.84 H 6.46 N 10.56 S 12.08

Gef.: C 58.23 H 6.41 N 10.55 S 12.31

IR (KBr): 3300(m), 3030(w), 2990(w), 1598(m), 1555(s), 1515(s),
1442(s), 1368(s), 1258(s), 1066 cm⁻¹(s)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.19 (m, NH), 7.75 (mc, 4H, H_{arom.}), 7.25
(mc, 4H, H_{arom.}), 2.40 (s, 6H, -CH₃),
1.50 ppm (s, 18H, -CH₃)

b) 1,3-Dianilino-2-p-toluolsulfonylimino-3-cyclo-
butenylium-4-p-toluolsulfonylimid (65b)

Die klare gelbe Lösung wird mit 50 ml Äther versetzt.

Auf Anreiben fallen gelbe Kristalle aus.

Ausbeute: 340 mg (60% d.Th.) Schmp.: 264°C (Nitromethan)

Analyse: $C_{30}H_{26}N_4O_4S_2$ (570.7)

Ber.: C 63.14 H 4.59 N 9.81 S 11.24

Gef.: C 62.82 H 4.36 N 9.97 S 11.03

IR (KBr): 3190(w), 3090(w), 1612(m), 1599(m), 1565(m), 1500(s),
1450(s), 1275(m), 1142(m), 1069 cm^{-1} (m)

1H -NMR (CF_3COOH): δ = 10.53 (m, NH), 7.9-6.9 (m, 8H, $H_{arom.}$),
2.57 ppm (s, 6H, $-CH_3$)

c) 1,3-Bis(methylamino)-2-p-toluolsulfonylimino-3-cyclo-
butenylium-4-p-toluolsulfonylimid (65c)

Die Lösung wird zur Trockne eingeengt.

Ausbeute: 110 mg (25% d.Th.) Schmp.: 327°C Zers.

(Nitromethan)

Analyse: $C_{20}H_{22}N_4O_4S_2$ (446.6) Farbe: gelblich

Ber.: C 53.79 H 4.97 N 12.55 S 14.36

Gef.: C 53.49 H 4.89 N 12.30 S 14.30

IR (KBr): 3270(m), 3070(w), 1605(s), 1495(s), 1370(s),
1282(m), 1140(s), 1066(s), 743 cm^{-1} (s)

1H -NMR (CF_3COOH): δ = 8.77 (m, NH), 7.84 (mc, 4H, $H_{arom.}$),
7.46 (mc, 4H, $H_{arom.}$), 3.44 (d, 6H, NCH_3),
2.52 ppm (s, 6H, $-CH_3$)

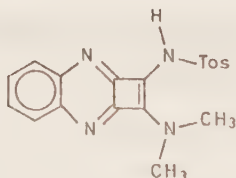
Versuch 30: Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 65a und 65b aus 56a

474 mg (1 mmol) 56a werden in 5 ml Pyridin suspendiert, mit 2 mmol des jeweiligen Amins versetzt und 5 min zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird eingeeengt und der Rückstand umkristallisiert.

Ausbeute 65a: 450 mg (85% d.Th.) Schmp.: 290°C (Nitromethan)

Ausbeute 65b: 314 mg (55% d.Th.) Schmp.: 264°C (Nitromethan)

Versuch 31: 1-Dimethylamino-2-p-toluolsulfonylamino-1,2-dehydro-cyclobuta[b]chinoxalin (66)



474 mg (1 mmol) 56a bzw. 57a werden in 5 ml Pyridin suspendiert, mit 108 mg (1 mmol) o-Phenylendiämin versetzt und zum Sieden erhitzt. Die klare, tiefrot gefärbte Lösung wird nach dem Abkühlen mit 15 ml Äther versetzt und die ausfallenden roten Kristalle abgesaugt.

Ausbeute: 220 mg (60% d.Th.) Schmp.: 199°C (Nitromethan)

Analyse: C₁₉H₁₈N₄O₂S (366.4)

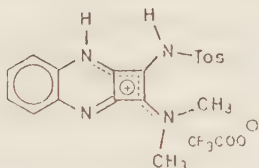
Ber.: N 15.29 S 8.75

Gef.: N 15.37 S 8.69

IR (KBr): 3280(m), 3065(w), 1634(s), 1602(s), 1532(s), 1495(s),
1445(s), 1252(s), 1121(m), 1076 cm⁻¹(m)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.4 (m, NH), 7.70 (mc, H_{arom.}), 7.22 (mc, H_{arom.}),
7.0-6.5 (m, H_{arom.}), 3.37 (s, 6H, NCH₃),
2.38 ppm (s, 3H, -CH₃)

Versuch 32: 1-Dimethylamino-2-p-toluolsulfonylamino-1,2-
dehydro-cyclobuta [b] chinoxalinium-trifluor-
acetat (67)



Lösen von 66 in Trifluoressigsäure und Ausfällen mit Äther ergibt quantitativ rote Kristalle vom Schmp.: 204°C

Analyse: [C₁₉H₁₉N₄O₂S] C₂F₃O₂ (480.5)

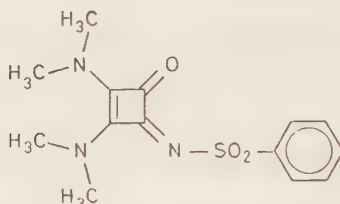
Ber.: C 52.50 H 3.99 N 11.66 S 6.67

Gef.: C 52.56 H 3.76 N 11.44 S 6.69

IR (KBr): 3250, 3075, 3041, 2930, 1665, 1620, 1596, 1536,
1483, 1422, 1200, 1150, 1081 cm⁻¹

¹H-NMR (CF₃COOH): δ = 8.55 (m, NH), 7.80 (mc, H_{arom.}), 7.40
(mc, H_{arom.}), 7.2-6.6 (m, H_{arom.}), 3.50
(s, 3H, NCH₃), 3.30 (s, 3H, NCH₃),
2.48 ppm (s, 3H, -CH₃)

Versuch 33: 2,3-Bis(dimethylamino)-4-benzolsulfonylimino-
2-cyclobutenon (54c)



Die Suspension von 1.68 g (10 mmol) QS-1,2-bis(dimethylamid) in 50 ml Dioxan wird mit 3.6 g (20 mmol) Benzolsulfonylisocyanat versetzt und 6.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die so erhaltene rote Lösung wird am Rotavapor eingeeengt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt.

Ausbeute: 2.2 g (72% d.Th.) Schmp.: 154°C (Methanol)

Analyse: C₁₄H₁₇N₃O₃S (307.4) Farbe: gelblich

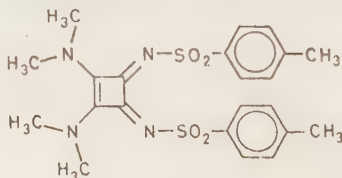
Ber.: C 54.71 H 5.58 N 13.67 S 10.43

Gef.: C 54.54 H 5.68 N 13.66 S 10.44

IR (KBr): 1776(w), 1640(s), 1568(s), 1495(s), 1400 cm⁻¹(s)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.0 (mc, 2H, H_{arom.}), 7.4 (mc, 3H, H_{arom.}),
3.31 (s, 6H, NCH₃), 3.27 ppm (s, 6H, NCH₃)

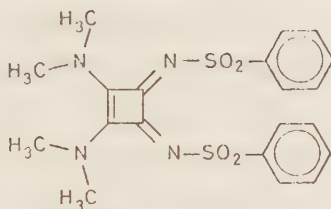
Bei der Umsetzung von 54c mit überschüssigem p-Toluolsulfonylisocyanat gemäß Versuch 18 wird in einer Ausbeute von 78% d.Th. 56a erhalten.



Versuch 34a: Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von
56d und 56e

Die Suspension von 1.0 g (5 mmol) 1,2-Dithio-qs-bis(di-methylamid)(52) in 50 ml Toluol wird mit 10 mmol des jeweiligen Sulfonylisocyanats versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen.

1,2-Bis(dimethylamino)-3,4-bis(benzolsulfonylimino)-
cyclobuten (56d)



Eingesetztes Isocyanat: Benzolsulfonylisocyanat: 1.8 g

Ausbeute: 1.78 g (80% d.Th.) Schmp.: 184°C (Acetonitril)

Analyse: C₂₀H₂₂N₄O₄S₂ (446.5) Farbe: gelblich

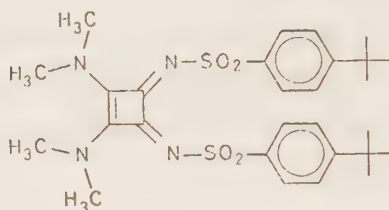
Ber.: C 53.80 H 4.97 N 12.55 S 14.36

Gef.: C 54.03 H 5.08 N 12.46 S 14.42

IR (KBr): 1582(m), 1544(s), 1413(m), 1407 cm⁻¹(m)

¹H-NMR (CF₃COOH): δ = 7.8 (mc, 5H, H_{arom.}), 3.76 ppm (s, 6H, NCH₃)

1,2-Bis(dimethylamino)-3,4-bis(p-tert.-butylbenzolsulfonyl-
imino)-cyclobuten (56e)



Einges. Isocyanat: p-tert.-Butylbenzolsulfonylisocyanat: 2.4 g
Ausbeute: 2.5 g (87% d.Th.) Schmp.: 210°C Zers. (Nitromethan)
Analyse: C₂₈H₃₈N₄O₄S₂ (558.8) Farbe: gelblich

Ber.: C 60.19 H 6.86 N 10.03

Gef.: C 59.59 H 6.92 N 9.98

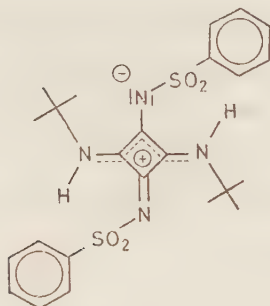
IR (KBr): 1590(m), 1550-1520(s), 1415(m), 1408 cm⁻¹(m)

¹H-NMR (CF₃COOH): δ = 7.73 (mc, 8H, H_{arom.}), 3.68 (s, 12H, NCH₃),
1.4 ppm (s, 18H, -CH₃)

Versuch 34b: Umlagerung von 56d zu 68 und 56e zu 69

Die Suspension von 1 mmol 56d bzw. 56e in 5 ml Pyridin wird mit einem Überschuß (400 mg) tert.-Butylamin versetzt und 5 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung zur Trockne eingengt.

1,3-Bis(tert.-butylamino)-2-benzolsulfonylimino-3-cyclo-
butenylum-4-benzolsulfonylimid (68)



Eingesetzte Menge: 446 mg 56d

Ausbeute: 340 mg (68% d.Th.) Schmp.: 234°C (Äthanol)

Analyse: C₂₄H₃₀N₄O₄S₂ (502.6) Farbe: farblos

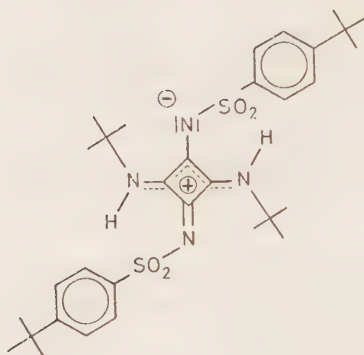
Ber.: C 57.35 H 6.02 N 11.15

Gef.: C 57.36 H 6.08 N 10.95

IR (KBr): 3245(m), 2984(w), 1562(s), 1511(s), 1460(s),
1443(s), 1275 cm⁻¹(s)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.2 (m, NH), 7.7 (mc, 5H, H_{arom.}),
1.51 ppm (s, 9H, -CH₃)

1,3-Bis(tert.-butylamino)-2-p-tert.-butylbenzolsulfonylimino-
3-cyclobutenylium-4-p-tert.-butylbenzolsulfonylimid (69)



Eingesetzte Menge: 559 mg 56e

Ausbeute: 270 mg (44% d.Th.) Schmp.: 249°C (Acetonitril)

Analyse: $C_{32}H_{46}N_4O_4S_2$ (614.9) Farbe: farblos

Ber.: C 62.51 H 7.54 N 9.11

Gef.: C 62.55 H 7.88 N 9.54

IR (KBr): 3205(w), 2965(m), 1595(w), 1552(s), 1512(s),
 1460 cm^{-1} (s)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 9.2 (m, NH), 7.83 (mc, 2H, $H_{arom.}$), 7.65
 (mc, 2H, $H_{arom.}$), 1.53 (s, 9H, $-CH_3$),
 1.37 ppm (s, 9H, $-CH_3$)

Versuch 35: Kreuzungsexperiment

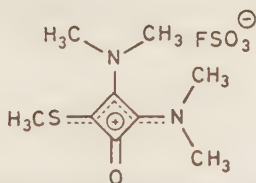
223 mg (0.5 mmol) 56d und 279 mg (0.5 mmol) 56e werden in
 5 ml Pyridin suspendiert und mit 180 mg (Überschuß) tert.-Bu-
 tylamin versetzt. Die Mischung wird 5 min zum Sieden erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird die Lösung nach 2 h zur Trockne eingengt.

Ausbeute: 320 mg Kristallgemisch

Das Gemisch ließ sich psc-chromatographisch nicht auftrennen. Eine massenspektroskopische Untersuchung des Gemisches führte ebenfalls zu keinem eindeutigen Ergebnis, da der Molpeak des möglicherweise vorhandenen Kreuzungsproduktes 70 schon im Massenspektrum der Reinsubstanz von 69 als Bruchstück von 69 auftaucht.

Versuch 36: 1,4-Bis(dimethylamino)-3-methylthio-2-oxo-3-cyclobutenylium-fluorosulfat (71)

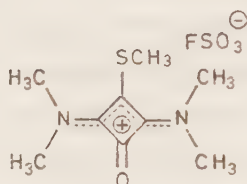


¹H-NMR-Ansatz: Die Suspension von 46 mg (0.25 mmol) 47 in 0.5 ml CD₃NO₂ wird mit 29 mg (0.25 mmol) Fluorschwefelsäuremethylester versetzt und bis zur Lösung erhitzt.

¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 3.71 (s, 3H, NCH₃), 3.54 (s, 3H, NCH₃), 3.47 (s, 6H, NCH₃), 2.98 ppm (s, 3H, SCH₃)

Die Zugabe von nochmals 29 mg Fluorschwefelsäuremethylester führt auch nach Erhitzen nicht zur Änderung der angegebenen ¹H-NMR-Signale.

Versuch 37: 1,3-Bis(dimethylamino)-4-methylthio-2-oxo-
3-cyclobutenylium-fluorosulfat (72)



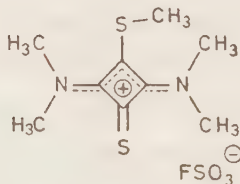
¹H-NMR-Ansatz: 0.25 mmol

Vorschrift wie Versuch 36, Ausgangsprodukt: 50a

¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 3.62 (s, 6H, NCH₃), 3.50 (s, 6H, NCH₃),
2.58 ppm (s, 3H, SCH₃)

Die Zugabe von weiteren 29 mg Fluorschwefelsäuremethylester
führt auch nach Erhitzen nicht zur Änderung der angegebenen
¹H-NMR-Signale.

Versuch 38: 1,3-Bis(dimethylamino)-4-methylthio-2-thioxo-
3-cyclobutenylium-fluorosulfat (74)

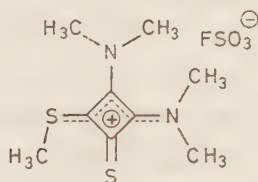


¹H-NMR-Ansatz: 0.2 mmol

Die Suspension von 40 mg (0.2 mmol) 1,3-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(51) in 0.5 ml CD_3NO_2 wird mit 23 mg (0.2 mmol) Fluorschwefelsäuremethylester versetzt und bis zur Lösung im Wasserbad auf 55-60°C erhitzt. Die tiefrot gefärbte Lösung wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 3.75$ (s, 6H, NCH_3), 3.67 (s, 6H, NCH_3),
2.68 ppm (s, 3H, SCH_3)

Versuch 39: 1,4-Bis(dimethylamino)-3-methylthio-2-thioxo-3-cyclobutenylium-fluorosulfat (76)



Die Suspension von 400 mg (2 mmol) 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(52) in 10 ml abs. Chloroform wird mit 228 mg (2 mmol) Fluorschwefelsäuremethylester versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die auf Zugabe von 20 ml abs. Äther ausfallenden orangefarbenen Kristalle werden abgesaugt und durch dreimaliges Umfällen aus wenig Aceton durch Zugabe von Äther gereinigt.

Ausbeute: 500 mg (80% d.Th.) Schmp.: 128°C

Analyse: $[\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S}_2]$ FSO_3 (314.4)

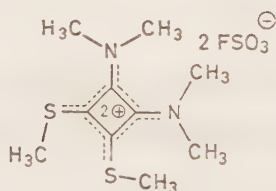
Ber.: C 34.38 H 4.81 N 8.91

Gef.: C 34.57 H 4.61 N 8.68

IR (Nujol): 1722(m), 1620(s), 1270(s), 710 cm^{-1} (m)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 4.04$ (s, 3H, NCH_3), 3.60 (s, 3H, NCH_3),
3.46 (s, 6H, NCH_3), 3.23 ppm (s, 3H, SCH_3)

Versuch 40: 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4-bis(methylthio)-
3-cyclobutendiylum-bis-fluorosulfat (77)



400 mg (2 mmol) 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(52) werden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit 3 ml (Überschuß) Fluorschwefelsäuremethylester versetzt und sofort durch eine G3-Fritte filtriert. Nach 1 h werden die im Filtrat ausgefallenen Kristalle abgesaugt und durch mehrfaches Umfällen aus abs. Acetonitril durch Zugabe von abs. Tetrachlorkohlenstoff gereinigt.

Ausbeute: 680 mg (80% d.Th.) Schmp.: 199°C

Analyse: $[\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2]$ FSO_3 (428.5) Farbe: farblos bis leicht gelblich

Ber.: C 28.03 H 4.23 N 6.54

Gef.: C 27.79 H 4.26 N 6.41

IR (Nujol): 1758(m), 1675(m), 1270(s), 711 cm^{-1} (m)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 3.85$ (s, 6H, NCH_3), 3.79 (s, 6H, NCH_3),

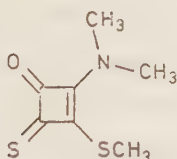
3.02 ppm (s, 6H, SCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 172.3$ ($^{13}\text{C}_{3/4}\text{-S}$), 164.1 ($^{13}\text{C}_{1/2}\text{-N}$),

48.9 ($\text{N-}^{13}\text{CH}_3$), 46.0 ($\text{N-}^{13}\text{CH}_3$),

19.3 ppm ($\text{S-}^{13}\text{CH}_3$)

Versuch 41: 4-Dimethylamino-3-methylthio-2-thioxo-3-cyclo-
butenon (82)



Die Suspension von 400 mg (2 mmol) 1,2-Dithio-qs-bis(di-methylamid)(52) in 10 ml abs. Chloroform wird mit 228 mg (2 mmol) Fluorschwefelsäuremethylester versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 25 ml Wasser versetzt und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die gelbe Chloroformphase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingeeengt.

Ausbeute: 310 mg (83% d.Th.) Schmp.: 175°C (Wasser)

Analyse: $\text{C}_7\text{H}_9\text{NOS}_2$ (187.3) Farbe: gelb

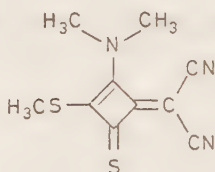
Ber.: C 44.89 H 4.84 N 7.47

Gef.: C 44.37 H 4.88 N 7.39

IR (KBr): 2935(m), 1750(s), 1665(s), 1560(s), 1300(s),
1280(s), 1182 cm^{-1} (s)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.40$ (s, 3H, NCH_3), 3.27 (s, 3H, NCH_3),
3.16 ppm (s, 3H, SCH_3)

Versuch 42: 4-Dicyanomethyliden-3-dimethylamino-2-methylthio-2-cyclobutenthion (83)



Zu der Lösung von 314 mg (2 mmol) 76 in 10 ml abs. Chloroform wird eine Lösung von 132 mg (2 mmol) Malondinitril in 10 ml abs. Chloroform gegeben. Auf Zugabe von 158 mg (2 mmol) Pyridin färbt sich die orangefarbene Lösung rot, und es fallen nach 15 min rote Kristalle aus.

Ausbeute: 300 mg (64% d.Th.) Schmp.: 150°C Zers. (Äthanol)

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$ (235.3)

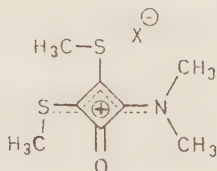
Ber.: C 51.04 H 3.85 N 17.86

Gef.: C 50.65 H 3.99 N 17.35

IR (KBr): 2215(s), 1695(s), 1558(s), 1350(s), 1295(s),
1185 cm^{-1} (s)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 3.47$ (s, 6H NCH_3), 3.15 ppm (s, 3H, SCH_3)

Versuch 43a: 1-Dimethylamino-3,4-bis(methylthio)-2-oxo-3-cyclobutenylium-perchlorat (84 $X = ClO_4$)



Die nach Versuch 40 hergestellten Kristalle werden in 10 ml abs. Nitromethan gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g Natriumperchlorat in 20 ml Aceton versetzt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Natriumfluorosulfats wird auf Zugabe von Äther 84 ($X = ClO_4$) in etwa 50% Ausbeute ausgefällt. Die physikalischen Daten von 84 ($X = ClO_4$) sind bei Versuch 43b für 84 ($X = SbCl_6$) angegeben.

Versuch 43b: 1-Dimethylamino-3,4-bis(methylthio)-2-oxo-3-cyclobutenylium-hexachloroantimonat (84)
($X = SbCl_6$)

Die Suspension von 374 mg (2 mmol) 82 in 20 ml abs. Chloroform wird mit 228 mg (2 mmol) Fluorschwefelsäuremethylester versetzt und bis zur Lösung 15 min gerührt. Auf Zugabe von 600 mg (2 mmol) Antimon(V)-chlorid, gelöst in 5 ml abs. Chloroform, fallen Kristalle aus, die nach 30 min abgesaugt werden.

Ausbeute: 600 mg (56% d.Th.) Schmp.: 203°C Zers.

(Nitromethan)

Analyse: $[C_8H_{12}NOS_2]$ $SbCl_6$ (536.8) Farbe: rotbraun

Ber.: C 17.90 H 2.25 N 2.61

Gef.: C 18.23 H 2.34 N 2.62

IR (KBr): 1772(s), 1699(s), 1385(s), 1265(s), 1171 cm^{-1} (s)

1H -NMR (CD_3NO_2): δ = 3.70 (s, 3H, NCH_3), 3.65 (s, 3H, NCH_3),
3.08 (s, 3H, SCH_3), 3.03 ppm (s, 3H, SCH_3)

Analyse von 84 ($X = ClO_4$): $[C_8H_{12}NOS_2]$ ClO_4 (301.8)

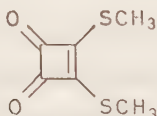
Farbe: farblos Schmp.: 150°C

Ber.: C 31.84 H 4.01 N 4.64

Gef.: C 32.03 H 4.25 N 4.96

IR und NMR sind mit dem von 84 ($X = SbCl_6$) identisch

Versuch 44: 3,4-Bis(methylthio)-cyclobutendion (85)



428 mg (1 mmol) 77 werden in 25 ml Wasser gelöst. Die nach 1 h ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt.

Ausbeute: 130 mg (75% d.Th.) Schmp.: 130°C (Petroläther)

Analyse: $C_6H_6O_2S_2$ (174.2) Farbe: farblos

Ber.: C 41.36 H 3.47 S 36.80

Gef.: C 41.38 H 3.56 S 36.42

IR (KBr): 1818(w), 1750(s), 1730(s), 1430(s), 1320(m),
1150(s), 1088(s), 881(m), 745(m), 690 cm^{-1} (w)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 2.90$ ppm (s, SCH_3)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 191.7$ ($^{13}\text{C}_{1/2=0}$), 188.6 ($^{13}\text{C}_{3/4-\text{S}}$),
 14.2 ppm (s- $^{13}\text{CH}_3$)

Versuch 45a: Verbindung 85 aus QS-dichlorid 86

Zu einer auf -30°C abgekühlten Lösung von 1.51 g (10 mmol) 86 und 960 mg (20 mmol) Methylmercaptan in 30 ml Toluol läßt man langsam eine Lösung von 2.02 g (20 mmol) Triäthylamin in 30 ml Toluol tropfen. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird vom ausgefallenen Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Der kristalline Rückstand wird umkristallisiert.

Ausbeute: 870 mg (50% d.Th.) Schmp.: 130°C

Versuch 45b : 3,4-Bis(phenylthio)-cyclobutendion (85b)

Vorschrift analog Versuch 45a.

Eingesetzte Menge: Phenylmercaptan: 2.2 g (20 mmol)

Ausbeute: 2.0 g (67% d.Th.) Schmp.: 148°C Zers. (CCl_4)

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ (298.4)

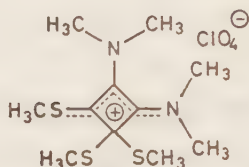
Ber.: C 64.41 H 3.38 S 21.49

Gef.: C 64.31 H 3.39 S 21.32

IR (KBr): $1818(\text{m})$, $1752(\text{s})$, $1735(\text{s})$, $1432(\text{s})$, $1152\text{ cm}^{-1}(\text{s})$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.45$ ppm (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

Versuch 46: 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4,4-tris(methylthio)-
2-cyclobutenylium-perchlorat (91)



1.0 g (5 mmol) 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(52) wird in 25 ml abs. Nitromethan suspendiert, mit 1.14 g (10 mmol) Fluorschwefelsäuremethylester versetzt und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 1 h bei 55-60°C gerührt. Die sich zunächst bildende orangerote Lösung nimmt nach etwa 30 min eine gelbliche Farbe an. Nach 1 h wird eine Lösung von 960 mg (10 mmol) Methylmercaptan in 5 ml abs. Nitromethan zu der Lösung des Cyclobutendiylum-dikations (77) gegeben und die Mischung 30 min gerührt. Die gelbe Lösung wird zur Trockne eingeeengt, der ölige Rückstand mit 10 ml abs. Äthanol versetzt. Die auf Zugabe von 720 mg 70 proz. Perchlorsäure (5 mmol) vermischt mit 3 g (30 mmol) Acetanhydrid ausfallenden Kristalle werden abgesaugt.

Ausbeute: 850 mg (45% d.Th.) Schmp.: 169°C (Äthanol)

Analyse: $[C_{11}H_{21}N_2S_3] ClO_4$ (376.9) Farbe: gelb

Ber.: C 35.05 H 5.62 N 7.43

Gef.: C 35.10 H 5.86 N 7.40

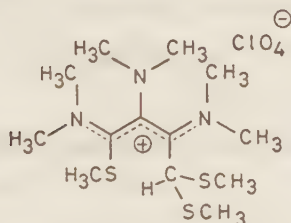
UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 262 (4.18), 387 \text{ nm} (3.98)$

IR (KBr): 2995(w), 1702(s), 1621(w), 1409(m), 1336(m), 1311(m), 1176(m), 1090(s), 928 cm^{-1} (m)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): δ = 3.68 (s, 3H, NCH_3), 3.58 (s, 3H, NCH_3),
2.96 (s, 3H, SCH_3), 2.92 (s, 6H, NCH_3),
2.25 ppm (s, 6H, SCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): δ = 167.6 ($^{13}\text{C}_2\text{-N}$), 159.1 ($^{13}\text{C}_3\text{-S}$), 145.2
($^{13}\text{C}_1\text{-N}$), 70.2 ($^{13}\text{C}_4\text{-S}$), 43.2 ($\text{N}_1\text{-}^{13}\text{CH}_3$),
42.8 ($\text{N}_2\text{-}^{13}\text{CH}_3$), 41.8 ($\text{N}_1\text{-}^{13}\text{CH}_3$), 14.2
($\text{S}_3\text{-}^{13}\text{CH}_3$), 13.5 ppm ($\text{S}_4\text{-}^{13}\text{CH}_3$)

Versuch 47: 2,3,4-Tris(dimethylamino)-1,1,4-tris(methylthio)-
3-buten-2-ylum-perchlorat (92b)



Die Lösung von 377 mg (1 mmol) 91 in 10 ml Chloroform wird
mit 50 mg (1.1 mmol) Dimethylamin versetzt und 30 min gerührt.
Auf Zugabe von 10 ml Äther fallen gelbe Kristalle aus.

Ausbeute: 200 mg (54% d.Th.) Schmp.: 167°C (Äthanol)

Analyse: $[\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{S}_3] \text{ClO}_4$ (422.0) Farbe: gelb

Ber.: C 36.99 H 6.69 N 9.96

Gef.: C 36.91 H 6.87 N 10.12

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) = 262 (4.07), 390 nm (3.64)

IR (KBr): 2920(w), 1620(s), 1545(m), 1433(m), 1408(m),
1170(m), 1087(s), 882(m), 620 cm^{-1} (m)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): δ = 4.28 (s, 1H, CH), 3.47 (s, 6H, NCH_3), 3.33 (s,
6H, NCH_3), 2.95 (s, 6H, NCH_3), 2.23 (s, 6H,
 SCH_3), 2.18 ppm (s, 3H, SCH_3)

^{13}C -NMR (CD_3NO_2): δ = 168.1 ($^{13}\text{C}_4\text{-N(-S)}$), 137.3 ($^{13}\text{C}_3\text{-N}$), 124.5 ($^{13}\text{C}_2\text{-N(-C)}$), 60.9 ($^{13}\text{C}_1\text{-H}$), 44.5 ($\text{N}_4\text{-}^{13}\text{CH}_3$), 43.8 ($\text{N}_2\text{-}^{13}\text{CH}_3$), 40.7 ($\text{N}_3\text{-}^{13}\text{CH}_3$), 16.4 ($\text{S}_4\text{-}^{13}\text{CH}_3$), 16.3 ppm ($\text{S}_1\text{-}^{13}\text{CH}_3$)

Versuch 48: Umlagerung von 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)
(52) in 1,3-Dithio-qs-bis(dimethylamid) (51)

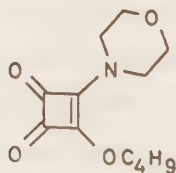
Die Suspension von 200 mg (1 mmol) 52 in 10 ml Acetonitril wird mit etwa 100 mg (Überschuß) Methylmercaptan versetzt. Die Mischung wird in einem Autoklaven 2 h auf 120°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand umkristallisiert.

Ausbeute: 140 mg (70% d.Th.) Schmp.: 287°C zers.

(Nitromethan)

Die spektroskopischen Daten von 51 stimmen in allen Einzelheiten mit denen einer authentischen Probe überein²⁹).

Versuch 49a: 4-n-Butoxy-3-(4-morpholino)-3-cyclobutendion
(48b)



Die Lösung von 5.6 g (25 mmol) QS-dibutylester⁶³⁾ in 100 ml Äther wird mit 2.2 g (25 mmol) Morpholin versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt.

Ausbeute: 4.6 g (77% d.Th.) Schmp.: 97°C (Cyclohexan)

Analyse: $C_{12}H_{17}NO_4$ (239.3) Farbe: farblos

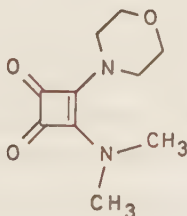
Ber.: C 60.24 H 7.16 N 5.85

Gef.: C 60.76 H 7.10 N 6.08

IR (KBr): 2960(m), 1805(m), 1700(s), 1637(s), 1605(s),
1470(s), 1440(s), 1170 cm^{-1} (s)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 4.71 (t, 2H, OCH_2-), 3.81 (m, 8H, NCH_2- , OCH_2-),
1.65 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.0 ppm (m, 3H, $-CH_3$)

49b: 3-Dimethylamino-4-(4-morpholino)-3-cyclobutendion (17e)



Die Lösung von 2.4 g (10 mmol) 48b in 50 ml Dichlormethan wird mit 0.5 g (Überschuß) Dimethylamin versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der kristalline Rückstand umkristallisiert.

Ausbeute: 1.9 g (90% d.Th.) Schmp.: 91°C (Äthanol)

Analyse: $C_{10}H_{14}N_2O_3$ (210.2) Farbe: farblos

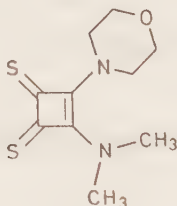
Ber.: C 57.13 H 6.71 N 13.32

Gef.: C 57.18 H 6.84 N 13.08

IR (KBr): 2995(w), 1775(m), 1665(s), 1582(s), 1527(s),
1447(m), 1236(m), 1112 cm^{-1} (m)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.75 (m, 8H, NCH_2 -, OCH_2 -), 3.25 ppm
(s, 6H, NCH_3)

49c: 3-Dimethylamino-4-(4-morpholino)-3-cyclobuten-1,2-
dithion (52e)



Die Lösung von 420 mg (2 mmol) 17e in 25 ml abs. Dichlormethan wird mit 880 mg (2 mmol) Phosphor(V)-sulfid versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 80 ml Wasser wird die Mischung ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Lösung noch zweimal mit je 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt.

Ausbeute: 250 mg (52% d.Th.) Schmp.: 198°C Zers. (CHCl_3)

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}_2$ (242.4) Farbe: gelb

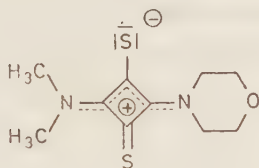
Ber.: C 49.56 H 5.82 N 11.56

Gef.: C 49.53 H 5.82 N 11.46

IR (KBr): 2972(w), 1680(s), 1560(s), 1341(s), 1322(s),
1302(s), 1293(s), 1244(s), 1191(s), 1115(m),
969 cm^{-1} (m)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ = 4.08 (mc, 4H, OCH_2^-), 3.73 (mc, 4H, NCH_2^-),
3.47 ppm (s, 6H, NCH_3)

49d: 1-Dimethylamino-3-(4-morpholino)-2-thioxo-3-cyclo-
butenylium-4-thiolat (51e)



242 mg (1 mmol) 52e werden in 10 ml Acetonitril suspen-
diert und mit etwa 100 mg (Überschuß) Methylmercaptan versetzt.
Die Mischung wird in einem Autoklaven 2 h auf 120°C erhitzt.
Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel abgezogen, der
Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und psc-chromato-
graphisch auf Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel
durch einmaliges Entwickeln aufgetrennt. Man erhält 3 Zonen,
die nach Abkratzen, Lösen in Dichlormethan und Abfiltrieren
des Kieselgels untersucht werden:

1) RF-Wert: 0.25 1,3-Dithio-qs-bis(morpholid) (51c)²⁹⁾

Ausbeute: 40 mg

2) RF-Wert: 0.38 1,3-Dithio-qs-dimethylamid-morpholid (51e)

Ausbeute: 70 mg (29% d.Th.) Schmp.: 219°C Zers.

(Äthanol)

Analyse: $C_{10}H_{14}N_2OS_2$ (242.4) Farbe: orange

Ber.: C 49.56 H 5.82 N 11.56

Gef.: C 49.71 H 5.97 N 11.48

IR (KBr): 2980(w), 1574(s), 1415(m), 1369(m), 1345(m),
1325(m), 1270(m), 1252(m), 1225(m), 1208(m),
1166(m), 815 cm^{-1} (m)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 4.6 (mc, 4H, OCH_2-), 3.78 (mc, 4H, NCH_2-),
3.75 ppm (s, 6H, NCH_3)

3) RF-Wert: 0.66 1,3-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(51)²⁹⁾

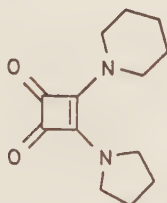
Ausbeute: 30 mg

Versuch 50: Umlagerung von 1,2-Dithio-qs-bis(piperidid)(52b)
und 1,2-Dithio-qs-bis(pyrrolidid)(52f) zu den
1,3-Analogen 51b, 51f und dem Kreuzungsprodukt
51g

Vorschrift analog Versuch 49d.

Die Ergebnisse sind identisch mit denen von Versuch 51c und dort ersichtlich.

Versuch 51a: 3-Piperidino-4-pyrrolidino-3-cyclobutendion (17g)



Die Lösung von 2.26 g (10 mmol) QS-dibutylester⁶³⁾ in 50 ml Äther wird mit 0.85 g (10 mmol) Piperidin versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels sowie des bei der Reaktion entstehenden Butanols bleibt ein öliger Rückstand, der nicht weiter charakterisiert wurde, sondern gleich wieder in 50 ml Äther gelöst wird. Zu dieser Lösung werden 710 mg (10 mmol) Pyrrolidin gegeben und die Mischung 2 h gerührt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt.

Ausbeute: 2.0 g (85% d.Th.) Schmp.: 180°C (Methanol)

Analyse: C₁₃H₁₈N₂O₂ (234.3) Farbe: farblos

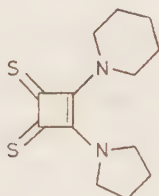
Ber.: C 66.64 H 7.74 N 11.96

Gef.: C 66.48 H 7.66 N 12.12

IR (KBr): 2941(m), 1782(m), 1665(s), 1570(s), 1500(s),
1451 cm⁻¹(s)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.4 (m, 8H, NCH₂-), 1.97 (m, 4H, -CH₂-),
1.7 ppm (m, 6H, -CH₂-, -CH₃)

51b: 3-Piperidino-4-pyrrolidino-3-cyclobuten-1,2-dithion
(52g)



Die Lösung von 1.63 g (7 mmol) 17g in 50 ml Dichlormethan wird mit 3.1 g (7 mmol) Phosphor(V)-sulfid versetzt und 15 min gerührt. Die Suspension wird mit 50 ml Wasser versetzt, ausgeschüttelt, noch zweimal mit je 25 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand umkristallisiert.

Ausbeute: 1.0 g (54% d.Th.) Schmp.: 234°C (Chloroform)

Analyse: $C_{13}H_{18}N_2S_2$ (266.4) Farbe: gelb

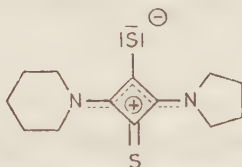
Ber.: N 10.51 S 24.07

Gef.: N 10.33 S 24.13

IR (KBr): 2980(w), 1684(s), 1550(s), 1442(m), 1365(m),
1321(s), 1280(s), 1218 cm^{-1} (s)

1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 4.03 (m, 8H, NCH_2 -), 1.9 (m, 4H, $-CH_2-$),
1.68 ppm (m, 6H, $-CH_2-$, $-CH_3$)

51c: 1-Piperidino-3-pyrrolidino-2-thioxo-3-cyclobuten-
ylium-4-thiolat (51g)



Vorschrift analog Versuch 49d.

Eingesetzte Menge: 266 mg (1 mmol) 52g

Aufarbeitung: psc an Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan

1) RF-Wert: 0.60 1,3-Dithio-qs-bis(pyrrolidid) (51f)²⁹⁾

2) RF-Wert: 0.72 1,3-Dithio-qs-piperidid-pyrrolidid (51g)

Ausbeute: 60 mg (23% d.Th.) Schmp.: 303°C Zers.

(Nitromethan)

Analyse: C₁₃H₁₈N₂S₂ (266.4) Farbe: orange

Ber.: C 58.61 H 6.81 N 10.51 S 24.07

Gef.: C 58.38 H 6.86 N 10.68 S 24.16

IR (KBr): 2972(w), 1554(s), 1440(w), 1372(m), 1341(m),
1311(m), 1275(w), 1252(w), 1107 cm⁻¹(w)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.38 (m, 8H, NCH₂-), 1.9 (m, 4H, -CH₂-),
1.72 ppm (m, 6H, -CH₂-, -CH₃)

3) RF-Wert: 0.83 1,3-Dithio-qs-bis(piperidid) (51b)²⁹⁾

Versuch 52: Umsetzung von 51b und 51f mit Methylmercaptan
analog Versuch 49d

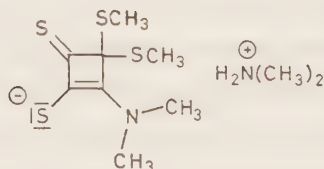
Aufarbeitung: psc an Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan

1) RF-Wert: 0.60 1,3-Dithio-qs-bis(pyrrolidid)(51f)

2) RF-Wert: 0.83 1,3-Dithio-qs-bis(piperidid)(51b)

Ein Kreuzungsprodukt 51g ist nicht nachweisbar!

Versuch 53: Dimethylammonium-3-dimethylamino-2,2-bis(methylthio)-1-thioxo-3-cyclobuten-4-thiolat (93)



Die Suspension von 1.0 g (5 mmol) 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(52) in 50 ml Dichlormethan wird mit 1 g (Überschuß) Methylmercaptan versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach etwa 20-30 min tritt klare Lösung ein. Die auf Zugabe von 50 ml Äther ausfallenden Kristalle werden abgesaugt.

Ausbeute: 1.18 g (80% d.Th.) Schmp.: 150°C Zers. (-)

Analyse: $[C_2H_8N]$ $C_8H_{12}NS_4$ (296.5) Farbe: hellgelb

Ber.: N 9.45 S 43.25

Gef.: N 9.12 S 43.37

IR (KBr): 2910(m), 1640(s), 1462(m), 1432(m), 1365(s),

1272(s), 1221(s), 1171(s), 1048(m), 1023 cm^{-1} (m)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 8.93 (m, 2H, NH), 3.82 (s, 3H, NCH_3),

3.33 (s, 3H, NCH_3), 2.77 (s, 6H, NCH_3),

2.05 ppm (s, 6H, SCH_3)

Versuch 54: Umsetzung von 93 durch Stehenlassen in
Chloroform zu 52

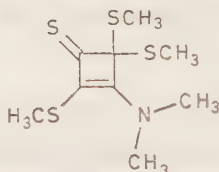
296 mg (1 mmol) 93 werden in 5 ml Chloroform gelöst.

Nach 24 h werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt.

Ausbeute: 15 mg (7.5% d.Th.)

Die Kristalle erweisen sich als 1,2-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(52), Das Filtrat enthält neben 93 kleine Mengen 52 sowie 1,3-Dithio-qs-bis(dimethylamid)(51), wie das ^1H -NMR-Spektrum zeigt.

Versuch 55: 3-Dimethylamino-2,2,4-tris(methylthio)-1-thioxo-
3-cyclobuten (94)



Zu der Lösung von 1.18 g (4 mmol) 93 in 40 ml Dichlormethan wird schnell 0.65 g (4.4 mmol) Methyljodid gegeben. Die Mischung wird 5 min gerührt und mit 40 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingeeengt. Der ölige Rückstand wird mit 2 Tropfen Methanol zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 755 mg (80% d.Th.) Schmp.: 116°C (Methanol)

Analyse: $C_9H_{15}NS_4$ (265.5) Farbe: gelb

Ber.: C 40.72 H 5.70 N 5.28

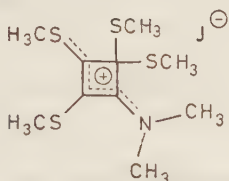
Gef.: C 40.41 H 5.53 N 5.34

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) = 272 (3.87), 352 (4.38), 428 nm
(2.59)

IR (KBr): 2920(m), 1662(s), 1425(w), 1378(s), 1317(s),
1284(s), 1237(s), 1178(m), 1144(w), 1045 cm^{-1} (m)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 3.47 (s, 3H, NCH_3), 3.36 (s, 3H, NCH_3),
2.48 (s, 3H, SCH_3), 2.16 ppm (s, 6H, SCH_3)

Versuch 56: 1-Dimethylamino-2,2,3,4-tetrakis(methylthio)-
3-cyclobutenylium-iodid (95)



Zu der Lösung von 1.18 g (4 mmol) 93 in 40 ml Dichlormethan wird schnell 1.7 g (12 mmol) Methyljodid gegeben. Die nach 5 min Rühren ausfallenden Kristalle werden abgesaugt (Dimethylammonium-iodid) und das Filtrat 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die auf Zugabe von 50 ml Äther ausfallenden Kristalle werden abgesaugt.

Ausbeute: 1.57 g (96% d.Th.) Schmp.: 160°C Zers. (Wasser)

Analyse: $[C_{10}H_{18}NS_4]^+$ J (407.4) Farbe: hellgelblich

Ber.: C 29.48 H 4.45 N 3.44

Gef.: C 29.52 H 4.26 N 3.68

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 265 (4.01), 336 (3.91), 366 \text{ nm} (3.96)$

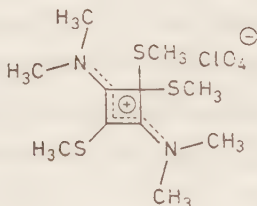
IR (KBr): 2960(w), 1696(s), 1468(s), 1431(m), 1412(m), 1398(s), 1318(w), 1279(s), 1231(m), 1170(s), 1062 cm^{-1} (m)

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.05 (s, 3H, NCH_3), 3.75 (s, 3H, NCH_3), 3.05 (s, 3H, SCH_3), 2.63 (s, 3H, SCH_3), 2.35 \text{ ppm} (s, 6H, SCH_3)$

^{13}C -NMR (CD_3NO_2): $\delta = 185.0 (^{13}C_4-S), 172.9 (^{13}C_3-S), 130.6 (^{13}C_1-N), 71.5 (^{13}C_2-S), 42.8 (N_1-^{13}CH_3), 42.2 (N_1-^{13}CH_3), 17.8 (S_4-^{13}CH_3), 14.5 (S_3-^{13}CH_3), 13.9 \text{ ppm} (S_2-^{13}CH_3)$

Versuch 57: Beim Umkristallisieren von 814.8 mg (2 mmol) 95 in einer Lösung von 500 mg Natriumperchlorat in 20 ml Wasser lassen sich 700 mg des zu 95 analogen Perchlorats 95d ($J = \text{ClO}_4$) (92% d.Th.) gewinnen. Von 95d wurden keine physikalischen Daten bestimmt.

Versuch 58: 1,3-Bis(dimethylamino)-2,2,4-tris(methylthio)-3-cyclobutenylium-perchlorat (98)



Die Suspension von 380 mg 95d (1 mmol) in 10 ml Chloroform wird mit 128 mg (1.1 mmol) Trimethylsilyl-dimethylamin versetzt und 30 min gerührt. Auf Zugabe von 10 ml Äther fallen farblose Kristalle aus, die abgesaugt werden.

Ausbeute: 210 mg (55% d.Th.) Schmp.: 217°C (Äthanol)

Analyse: $[\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{S}_3] \text{ClO}_4$ (376.9)

Ber.: C 35.05 H 5.62 N 7.43

Gef.: C 35.04 H 5.43 N 7.43

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 244 (3.96), 298 \text{ nm} (4.30)$

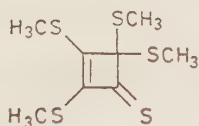
IR (KBr): 2950(w), 1732(w), 1615(s), 1430(w), 1411(m),

1407(m), 1260(m), 1229(m), 982(m), 620 cm^{-1} (m)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{NO}_2$): $\delta = 3.77$ (s, 6H, NCH_3), 3.49 (s, 6H, NCH_3),
2.39 (s, 3H, SCH_3), 2.16 ppm
(s, 6H, SCH_3)

^{13}C -NMR (CD_3NO_2): $\delta = 169.5$ ($^{13}\text{C}_{1/3}\text{-N}$), 102.7 ($^{13}\text{C}_4\text{-S}$), 66.4 ($^{13}\text{C}_2\text{-S}$), 40.7 ($\text{N}_1\text{-}^{13}\text{CH}_3$), 40.5 ($\text{N}_1\text{-}^{13}\text{CH}_3$), 22.8 ($\text{S}_4\text{-}^{13}\text{CH}_3$), 13.3 ppm ($\text{S}_2\text{-}^{13}\text{CH}_3$)

Versuch 59: 2,2,3,4-Tetrakis(methylthio)-1-thioxo-
3-cyclobuten (99)



Die Lösung von 814 mg (2 mmol) 95 in 20 ml Dichlormethan wird mit 158 mg (2 mmol) Pyridin versetzt. In die Mischung wird 2 min trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei sich die gelbe Lösung rot färbt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird mit 20 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt, wobei ein roter kristalliner Rückstand erhalten wird.

Ausbeute: 455 mg (85% d.Th.) Schmp.: 61°C (Cyclohexan bei 55°C im Wasserbad)

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_5$ (268.5) Farbe: dunkelrot

Ber.: C 35.79 H 4.50 S 59.71

Gef.: C 35.95 H 4.45 S 59.92

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 274$ (3.94), 314 (sh, 3.71),
 395 (3.92), 507 nm (2.15) (nach
sofortiger Messung; nach etwa 15
min treten andere Werte auf!)

IR (KBr): 2920(w), 1490(m), 1420(m), 1325(m), 1317(m), 1272(s),
1140(m), 830 cm^{-1} (m)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.90 (s, 3H, SCH_3), 2.63 (s, 3H, SCH_3),
2.23 ppm (s, 6H, SCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 219.0 ($^{13}\text{C}_1=\text{S}$), 176.5 ($^{13}\text{C}_3-\text{S}$), 146.6
($^{13}\text{C}_4-\text{S}$), 77.3 ($^{13}\text{C}_2-\text{S}$), 14.3 ($\text{S}_3-^{13}\text{CH}_3$),
13.9 ppm ($\text{S}_{2/4}-^{13}\text{CH}_3$)

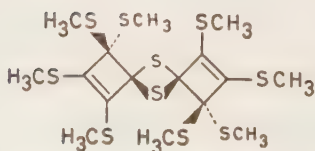
Versuch 60: Umsetzung von 99 mit Trimethylsilyl-dimethyl-
amin zu 94

Die rote Lösung von 67 mg (0.25 mmol) 99 in 0.5 ml Dichlor-
methan wird mit 60 mg (0.5 mmol) Trimethylsilyl-dimethylamin
versetzt und 1 h gerührt. Die gelbe Lösung wird zur Trockne
eingengt.

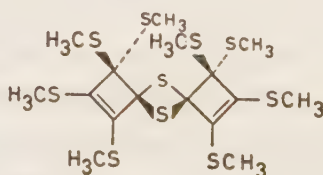
Ausbeute: 50 mg (75% d.Th.) Schmp.: 116°C (Methanol)

Die Substanz entspricht in ihren physikalischen Daten 94

Versuch 61: 5,10-Dithia-1,2,3,3,7,8,9,9-octakis(methylthio)-
dispiro[3.1.3.1]-deca-1,8-dien (104a)
oder 104b



a



b

Die Lösung von 1.34 g (5 mmol) 99 in 25 ml Dichlormethan wird 6 d bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wird zur Trockne eingeengt.

Ausbeute: 630 mg (47% d.Th.) Schmp.: 179°C (Toluol)

Analyse: $C_{16}H_{24}S_{10}$ (537.0) Farbe: gelb

Ber.: C 35.79 H 4.50

Gef.: C 35.54 H 4.49

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 272 (4.31), 322 (4.35), 396 \text{ nm}$
(sh, 3.57)

IR (KBr): 2921(s), 1573(s), 1490(w), 1425(m), 1414(m), 1310(m),
1305(m), 1138(w), 996(w), 961(w), 950 cm^{-1} (m)

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.43 (s, 3H, SCH_3), 2.32 (s, 6H, SCH_3),$
2.20 ppm (s, 3H, SCH_3)

MS (70 eV): m/e = 536 (30%, M^+), 268 (100%)

Literaturverzeichnis

- 1) P.Garratt und P.Vollhardt, Aromatizität, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973
- 2) R.Breslow, J.Amer.Chem.Soc. 79, 5318 (1957)
- 3) R.Breslow, J.T.Groves und G.Ryan, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5048 (1967)
- 4) Zusammenfassung: M.P.Cava und M.J.Mitchell, Cyclobutadiene and Related Compounds, Academic Press, New York 1967, Chap. 3, S. 122
- 5) W.Ried und R.Lantzsch, Liebigs Ann.Chem. 756, 173 (1972)
- 6) G.A.Olah, J.M.Bollinger und A.M.White, J.Amer.Chem.Soc. 91, 3667 (1969)
- 7) G.A.Olah, G.D.Mateescu, J.Amer.Chem.Soc. 92, 1430 (1970)
- 8) a) Z.Yoshida und Y.Tawara, J.Amer.Chem.Soc. 93, 2573 (1971)
- b) R.Gompper und U.Jersak, Tetrahedron Lett. 36, 3409 (1973)
- Z.Yoshida, S.Miki und S.Yoneda, Tetrahedron Lett. 48, 4731 (1973)
- c) E.V.Dehmlow, Angew.Chem. 86, 203 (1974)
- 9) S.Cohen, J.R.Lacher und J.D.Park, J.Amer.Chem.Soc. 81, 3480 (1959)
- 10) J.D.Park, S.Cohen und J.R.Lacher, J.Amer.Chem.Soc. 84, 2919 (1962)
- 11) G.A.Olah, A.M.White, J.Amer.Chem.Soc. 89, 4752 (1967)
- 12) D.G.Farnum und B.Webster, J.Amer.Chem.Soc. 85, 3502 (1963)
- 13) S.Hünig und H.Pütter, Angew.Chem. 84, 481 (1972)

- 14) S.Hünig und H.Pütter, Angew.Chem. 85, 143 (1973)
- 15) G.A.Olah und J.S.Staral, J.Amer.Chem.Soc. 98, 6290 (1976)
- 16) Neuere Zusammenfassung: E.Neusse und B.Green, Liebigs Ann.Chem. 1973, S. 619-635 und dort zitierte Literatur
- 17) H.E.Sprenger und W.Ziegenbein, Angew.Chem. 80, 541 (1968) und dort zitierte Literatur
- 18) G.Seitz und H.Morck, Chimia 26, 368 (1972)
- 19) G.Seitz, H.Morck, K.Mann und R.Schmiedel, Chem.Ztg. 98, 459 (1974)
- 20) J.Thorpe, J.Chem.Soc. B 1968, 435
- 21) K.Mann, Privatmitteilung
- 22) M.G.Ahmed et al., J.C.S.Chem.Comm. 1968, 1533
- 23) H.Morck, Dissertation 1972, Marburg/Lahn
- 24) H.Pütter, Dissertation 1972, Würzburg
- 25) a) D.Lloyd und H.McNab, Angew.Chem. 88, 496 (1976)
b) H.U.Wagner, Chem.Ber. 107, 634 (1974)
- 26) a) H.Böhme und M.Hilp, Chem.Ber. 103, 104 (1970) und dort zitierte Literatur
b) H.Ulrich, The Chemistry of Imidoyl Halides, Plenum Press N.Y. 1968
- 27) J.Fabian und H.Hartmann, Tetrahedron 29, 2597 (1973)
- 28) R.A.Pike und R.L.Schlank, J.Org.Chem. 27, 2190 (1962)
- 29) K.Mann, Dissertation voraussichtlich 1977, Marburg/Lahn
- 30) S.Hünig und H.Pütter, Angew.Chem. 84, 480 (1972)
- 31) G.Seitz, K.Mann und R.Schmiedel, Chem.Ztg. 99, 332 (1975)
- 32) G.Seitz, K.Mann und R.Schmiedel, Chem.Ztg. 99, 90 (1975)

- 33) R.West und J.Niu in J.Zabicky: The Chemistry of the Carbonyl Group. Interscience Publishers, London 1970
- 34) G.Seitz, R.Allmann, T.Debaerdemaeker, K.Mann, R.Matusch und R.Schmiedel, Chem.Ber. 109, 2208 (1976)
- 35) R.Weiss und K.Schlöter, Tetrahedron Lett. 40, 3491 (1975)
- 36) F.Gerson, G.Plattner und Z.Yoshida, Mol.Phys. 21 (6), 1027 (1971)
- 37) T.Fukunaga, J.Amer.Chem.Soc. 98, 610 (1976)
- 38) H.E.Sprenger und W.Ziegenbein, Angew.Chem. 79, 581 (1967)
- 39) A.Treibs und K.Jacob, Liebigs Ann.Chem. 699, 153 (1966)
- 40) Dudley Williams, Ian Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1975
- 41) J.W.Scheeren, P.H.J.Ohms und R.J.F.Nivard, Synthesis 1973, 149 und dort zitierte Literatur
- 42) H.Ulrich, Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, Academic Press, N.Y. 1967 und dort zitierte Literatur (S. 160 f)
- 43) G.Seitz, R.Schmiedel und K.Mann, Chem.Ztg. 99, 463 (1975) sowie Arch.Pharm. im Druck (1977)
- 44) J.Gauger und G.Manecke, Chem.Ber. 103, 2696 (1970)
- 45) W.Logemann, D.Artini und G.Tosolini, Chem.Ber. 91, 2566 (1958)
- 46) W.Walter und J.Voß, The Chemistry of Thioamides in J.Zabicky: The Chemistry of Amides. Interscience Publishers, 1970
- 47) H.Kessler, Angew.Chem. 82, 237 (1970)

- 48) G.Seitz, R.Schmiedel und K.Mann, Synthesis 1974, 578
- 49) H.Ehrhardt und S.Hünig, Tetrahedron Lett. 39, 3515 (1976)
- 50) H.Günther, NMR-Spektroskopie, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1973
- 51) C.U.Pittmann, Jr., A.Kress und L.D.Kispert, J.Org.Chem. 39, 378 (1974)
- 52) G.A.Olah, Angew.Chem. 85, 183 (1973)
- 53) H.O.Kalinowski, Dissertation 1973, Tübingen
- 54) R.C.De Selms, C.J.Fox und R.C.Riordan, Tetrahedron Lett. 10, 781 (1970)
- 55) D.Eggerding und R.West, J.Org.Chem. 41, 3904 (1976)
- 56) H.J.Becher, D.Fenske und E.Langer, Chem.Ber. 106, 177 (1973)
- 57) R.Sutrisno, Privatmitteilung
- 58) G.A.Olah, J.S.Staral, G.Liang, J.Amer.Chem.Soc. 96, 6233 (1974) sowie G.A.Olah, J.S.Staral, R.J.Spear und G.Liang, J.Amer.Chem.Soc. 97, 5489 (1975)
- 59) K.Hartke und H.Hoppe, Chem.Ber. 107, 3121 (1974)
- 60) T.Kissel, R.Matusch und K.Hartke, Z.Chem. 16, 318 (1976)
- 61) R.Weiss, C.Schlief und K.Schlöter, J.Amer.Chem.Soc. 98, 4668 (1976)
- 62) S.Scheithauer und R.Mayer, Chem.Ber. 100, 1413 (1967)
- 63) G.Maahs, Liebigs Ann.Chem. 686, 55 (1965)

Lebenslauf: Rainer Schmiedel

Am 4. März 1949 wurde ich als zweites Kind des damaligen Kaufmanns Gerhard Schmiedel und seiner Ehefrau Ruth in Zwickau/Sachsen geboren. 1952 flüchteten meine Eltern in die Bundesrepublik.

Nach der Volksschulzeit von 1955 bis 1958 in Groß-Gerau und anschließend bis 1959 in Wiesbaden, besuchte ich das Gutenberggymnasium in Wiesbaden und legte dort am 23. Juni 1967 die Reifeprüfung ab.

Vom 10. August 1967 bis 13. August 1969 war ich als Praktikant in der Herrenwald-Apotheke in Stadt Allendorf tätig. Die Pharmazeutische Vorprüfung bestand ich am 9. September 1969 vor dem Prüfungsausschuß in Kassel.

Im Wintersemester 1969/70 begann ich das Studium der Pharmazie an der Philipps-Universität in Marburg, das ich am 13. Oktober 1972 mit der Pharmazeutischen Staatsprüfung abschloß. Die Approbation als Apotheker erhielt ich am 2. November 1972 vom Hessischen Sozialminister.

Seit Juli 1972 bin ich Doktorand bei Herrn Professor Dr. G.Seitz, zunächst am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie in Marburg, ab 1. November 1972 am Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule in Hannover. Seit dem 1. März 1973 bin ich Wissenschaftlicher Assistent.

Am 27. Juli 1973 heiratete ich die Lehrerin Josiane Bonnet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:
Berndt, Böhme, Dehnicke, Ebel, Eger, Hartke, Kating, Köbrich, List, Nultsch, Otto, Schiff, Schmitz, Seitz, Siess, Stuke, Uffmann, Unterhalt, Walcher, Willuhn, Winterfeldt.

